ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, memb. de l'Institut, répétit. à l'Ecole polytechnique ; BERTHELOT, sénateur, memb. de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle ; L. BOURGEOIS, répétiteur à l'Ecole polytechnique
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'Etat
BOURGOIN, professeur à l'Ecole de pharmacie ; BOUTAN, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz ; Ad. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des mines
CHARPENTIER (Paul), ingénieur-chimiste expert, essayeur à la Monnaie
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié ; CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal ; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier ; DEBRAY, membre de l'Institut
DEHÉRAIN, membre de l'Institut, professeur au Muséum
DITTE, prof. à la Faculté des sciences de Paris ; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Inst. agronom. ; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'Etat ; De FORCRAND, docteur ès sciences
FUCHS, ing. en chef des mines ; GARNIER, professeur à la Faculté de médecine de Nancy
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, prof. de chimie ; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GODEFROY, prof. à l'Ecole libre des hautes-études ; L. GRUNER, inspecteur général des mines
Ch.-Er. GUIGNET, ancien élève et répétiteur à l'Ecole polytechnique, professeur de chimie
GUNTZ, maître de confér. à la Fac. des sciences de Nancy ; HENRIVAUX, dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain
JOANNIS, maître de confér. à la Fac. des sciences de Bordeaux ; JOLY, prof. adjoint à la Fac. des sciences
JUNGFLEISCH, prof. à l'Ecole de pharmacie ; KOLB, administ. de la Société des manuf. des produits chim. du Nord
LAMBLING, professeur à la Faculté de médecine de Lille
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker ; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et ch., exam. à l'Ecole polytechnique
LODIN, ing. en chef des mines ; MALLARD, prof. à l'Ecole des mines, membre de l'Institut
MARGOTTET, prof. à la Fac. des sciences de Dijon ; MARGUERITTE, prés. du conseil d'ad. de la Comp. paris. du gaz
MEUNIER (Stanislas), prof. au Muséum ; MOISSAN, prof. à l'Ecole de pharm., membre de l'Institut
MOUTIER, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique
MUNTZ, prof., direct. des laboratoires à l'Institut agronomique ; NIVOIT, prof. à l'Ecole des ponts et chaussées
OGIER, dir. du laborat. de toxicologie à la préfect. de police ; PABST, chimiste principal au laborat. municipal
PARMENTIER, prof. à la Fac. des sciences de Montpellier ; PÉCHINEY, dir. des usines de produits chim. du Midi
POMMIER, industriel ; PORTES, pharm. en ch. de l'hôpital de Lourcine ; PRUNIER, prof. à l'Ecole de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne ; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne ; SABATIER, prof. à la Fac. des sciences de Toulouse
SARRAU, prof. à l'Ec. polytechnique, membre de l'Instit. ; SCHLAGDENHAUFFEN, dir. de l'Ec. de pharm. de Nancy
SCHLOESING, prof. au Conservatoire des arts et métiers ; SOREL, anc. ing. des manuf. de l'Etat
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum ; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'Ecole centrale des arts et manufactures ; VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'Ec. de pharm. ; VINCENT, prof. à l'Ec. centrale ; VIOLLE, prof. à la Fac. des sciences de Lyon
VILLON, ingénieur chimiste ; WICKERSHEIMER, ingénieur en chef des mines, etc.

TOME III. — MÉTAUX

17e *cahier*. — PLATINE ET MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT

3e *fascicule*

PALLADIUM. IRIDIUM. RHODIUM

PAR

E. LEIDIÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Le 2e fascicule (Platine) *paraîtra ultérieurement*

PARIS

Vve Ch. DUNOD ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, quai des Grands-Augustins, 49

1901

AVERTISSEMENT

Dans le plan primitif de l'*Encyclopédie chimique*, l'histoire des métaux rares que l'on rencontre associés dans la mine de platine devait former un volume d'ensemble, sous le titre suivant : *Métaux du groupe du Platine*. La préparation et la publication de ce volume furent confiées à H. Debray, l'éminent collaborateur de H. Sainte-Claire Deville, qu'il venait de remplacer comme directeur du Laboratoire de Chimie de l'École Normale ; les importantes recherches effectuées dans ce Laboratoire sur le platine et les métaux qui l'accompagnent, d'abord par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, puis par H. Debray seul, désignaient tout naturellement ce dernier pour écrire l'histoire de ces métaux.

A peine ébauchée, la préparation de cet ouvrage fut interrompue par la mort de H. Debray (1888) ; elle fut reprise et continuée par son successeur à la direction du même Laboratoire, par A. Joly. Collaborateur de H. Debray dans d'intéressantes recherches sur les composés du Ruthénium (1887-1888), recherches qu'il continua ensuite seul (1888-1895), A. Joly s'attacha principalement à décrire l'histoire de ce métal : lorsque la mort le surprit à son tour (1897), il venait de mettre la dernière main á la partie de cette ouvrage consacrée à la monographie du Ruthénium.

MM. E. Leidé et M. Vèzes, élèves de H. Debray et de A. Joly, ont repris l'œuvre interrompue de leurs Maîtres, et l'ensemble de leurs articles constituera, avec le « Ruthénium » de A. Joly mis au courant des publications postérieures à la mort de son auteur par E. Leidié, le 17e cahier du tome III (vol. 30) de l'*Encyclopédie chimique*.

Bien que, dans l'état actuel de la Science, la réunion des métaux du platine en un groupe compact n'ait plus autant de raison d'être qu'au moment où fut tracé le plan primitif de l'*Encyclopédie*, ce volume com-

prendra l'ensemble de ces métaux groupés autour du plus important, d'entre eux, le Platine, et disposés dans l'ordre suivant :

TOME III, 17e CAHIER (VOL. 30)

PLATINE ET MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE

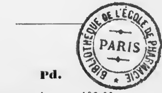
Fascicule 1	**Osmium, Ruthénium**......	Par MM. A. JOLY et M. VÈZES.
Fascicule 2	**Platine et Généralités sur les métaux de la mine de Platine**..........................	Par M. M. VÈZES.
Fascicule 3	**Palladium**................................ **Iridium**................................ ... **Rhodium**..................................	Par M. E. LEIDIÉ.
Fascicule 4	**Métallurgie, Analyse des métaux de la mine de Platine**...............................	Par M. E. LEIDIÉ.

PALLADIUM

PAR

E. LEIDIÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



Pd.

Masse atomique = 106,00.

HISTORIQUE.

Dans le courant du mois d'avril 1803, une circulaire distribuée à Londres annonçait au monde savant qu'un métal nouveau, possédant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux nobles et celles de l'argent, se trouvait en dépôt chez Forster, négociant en minéraux à Londres, et s'y vendait sous le nom de *palladium* ou *nouvel argent*. On ne pouvait se procurer aucun renseignement sur l'origine ou sur l'état naturel de la substance, et l'auteur de cette découverte refusait de se faire connaître (1).

(1) Voici la traduction de l'imprimé que l'on débitait avec le métal et qui contenait l'exposé succinct de ses propriétés :

PALLADIUM OU NOUVEL ARGENT.

« Entre autres propriétés, ce métal jouit des suivantes, qui prouvent que c'est un métal noble.

« 1° Il est soluble dans l'eau forte pure et donne une dissolution d'un rouge foncé ;

« 2° Le sulfate de fer vert le précipite de cette dissolution à l'état de régule, comme il précipite l'or de sa dissolution dans l'acide nitro-muriatique ;

« 3° Si vous évaporez sa dissolution, vous obtenez un oxyde rouge qui se dissout dans l'acide muriatique et dans tous les autres acides ;

« 4° Il est précipité de sa dissolution par le mercure et par tous les métaux, excepté par l'or, le platine et l'argent ;

« 5° Sa pesanteur spécifique, après avoir été forgé, est de 11,3 ; mais, après avoir été aplati par le laminage, elle est de 11,8 ;

« 6° Chauffé dans un foyer ordinaire, sa surface se ternit un peu et tourne au bleu ; mais elle reprend son éclat lorsqu'on la chauffe plus fortement, ainsi qu'il arrive à tous les métaux nobles ;

« 7° La plus grande chaleur d'une forge suffirait à peine pour le fondre ;

« 8° Mais, si on le touche avec un petit morceau de soufre, lorsqu'il est très chaud, il fond et coule aussi facilement que le zinc.

« Il ne se vend que chez M. Forster, *Gerrard Street*, n° 26, en échantillons de 5 schellings, d'une demi-guinée, et d'une guinée chacun. »

Pour cette époque, l'isolement d'un corps simple offrait un intérêt scientifique considérable; c'est pourquoi la façon insolite dont cette découverte était présentée excita la défiance des chimistes, et fit croire que cet artifice cachait quelque imposture, ou bien couvrait quelque spéculation commerciale.

Chénevix fut un des premiers savants qui cherchèrent à dévoiler la nature du nouveau métal. Tout d'abord, l'observation de légers écarts entre la densité des différents échantillons qu'il s'était procurés et la densité annoncée, écarts qui tenaient sans doute au travail mécanique qu'avait subi la substance, puis, une série de considérations théoriques sur le déplacement des métaux les uns par les autres, considérations tirées des propriétés que l'on attribuait au nouveau métal, l'amenèrent à penser que le palladium ne pouvait être un élément simple et devait être un alliage de platine et de mercure. Il développa ensuite cette idée, que l'affinité, étant une force plus puissante que celle que les chimistes peuvent mettre en œuvre, les métaux, en s'unissant, devaient perdre les propriétés qui les caractérisent individuellement, pour donner un alliage dissemblable de ses composants et irrésoluble en ses éléments primordiaux par les méthodes ordinaires de la chimie. De la sorte il fut conduit, au lieu de procéder à l'analyse de son métal, à en constituer pour ainsi dire la synthèse. Mais ses essais multipliés, répétés sous des formes diverses, lui donnèrent toujours des alliages dont la densité était supérieure à celle du palladium type, et dont il ne pouvait extraire autre chose que du platine et du mercure. Il se consola de ses tentatives infructueuses en disant que c'était un exemple de densité anormale, et qu'il ne doutait pas « que la persévérance des chimistes ne vînt un jour à bout de dévoiler l'artifice dont se servait l'auteur de la découverte du palladium, pour arriver à le former de toutes pièces ».

Néanmoins, et malgré ces résultats négatifs, Chénevix, obstinément attaché à son idée préconçue, annonça à la Société Royale de Londres, le 12 mai 1803, qu'il était parvenu à reproduire le palladium, et que celui-ci n'était pas un corps simple, mais un alliage formé de 61 parties de platine et de 39 parties de mercure (*Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XLVI, p. 333; t. XLVII, p. 151).

L'attention des savants était éveillée. Pendant que Vauquelin (1) et Trommsdorff (2), possesseurs d'un échantillon du nouveau métal, vérifiaient les propriétés qui lui étaient attribuées, Rose et Gehlen (3), ainsi que Richter (4), répétaient sous toutes les formes les expériences synthétiques de Chénevix, et n'obtenaient que des résultats négatifs. Les assertions de Chénevix étaient réduites à néant.

Enfin, en 1804, l'auteur de cette découverte jusque-là entourée de mystère se fit officiellement connaître. C'était Wollaston, qui, levant l'anonyme, se décida à dévoiler son secret, et qui, dans un mémoire adressé à la Société Royale de Londres (*Philosoph. Transact.*, 1804, p. 419-426), annonça la découverte presque simultanément réalisée de deux métaux nouveaux trouvés dans le platine brut, le *Palladium* et le *Rhodium*, et en décrivit les principales propriétés (Voir Wollaston, *Index bibliographique*, p. 144).

(1) Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XLVI, p. 333.
(2) Trommsdorff, *Neues allg. Journ. Chem.* (Gehlen), t. II, p. 238.
(3) Rose et Gehlen, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LII, p. 5.
(4) Richter, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LII, p. 17.

Voici dans quelles circonstances Wollaston fut mis sur la voie de sa découverte.

En analysant les eaux mères qui provenaient du traitement de la mine de platine et qui avaient été presque entièrement dépouillées de platine par le chlorure d'ammorium, il avait remarqué qu'une partie de la poudre métallique précipitée en même temps que le reste du platine par le fer, et que l'or par le sulfate de fer, se dissolvait dans l'acide azotique comme l'argent, et cependant différait de ce métal : il avait été alors conduit à étudier la nature et les propriétés de la substance ainsi dissoute; de sorte que la découverte du palladium est originairement antérieure à celle du rhodium qui a été cependant publiée officiellement la première. Il donna pour raison de ce retard, et du motif qui l'avait poussé à publier un précis des caractères de son nouveau métal sans diriger l'attention des chimistes vers la substance d'où il l'avait extrait, qu'il avait remarqué dans l'analyse des minerais de platine certaines irrégularités dues à la présence du rhodium, et qu'il désirait se réserver le loisir d'examiner et d'expliquer ces anomalies.

Wollaston donna à son nouveau métal le nom de *Palladium*, de celui de la planète *Pallas*, qui venait d'être découverte à peu près à la même époque (le 28 mars 1802) par son ami l'astronome Olbers.

ÉTAT NATUREL DU PALLADIUM.

Qu'il soit à l'état libre ou combiné à un autre élément, c'est toujours des minerais platinifères ou aurifères que l'on extrait le palladium.

Le palladium existe dans tous les minerais dits de la *mine de platine* et dans un petit nombre d'osmiures d'iridium. On l'y rencontre quelquefois en grains isolés de palladium pur, mélangés à d'autres grains renfermant les divers éléments de la mine de platine; mais, le plus souvent, il y est mélangé en proportions variables avec tous les autres métaux.

On le trouve aussi fréquemment, soit libre, soit combiné avec l'or, dans certains sables aurifères, comme ceux du Brésil, de la Colombie, du Caucase.

Une roche aurifère de couleur pâle appelée *Iacotinga*, qui a été trouvée à Gorgo-Socco dans la province de Minas-Geraes au Brésil, renfermait à l'état libre, sous forme de grains isolés, presque 25 pour 100 de son poids de palladium. L'*or pâle* (oro pudre), variété en grains cristallins rencontrée au Brésil dans la capitainerie de Porpez, se composait de 10 de palladium, 86 d'or et 4 pour 100 d'argent (Berzelius, *Jahresbericht*, t. XV, p. 205). Des alluvions aurifères découvertes par Tachernikoff près de Badoum, dans le Caucase, contiennent de 9 à 10 pour 100 de palladium mélangé avec une petite quantité d'or (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 741). Un alliage naturel trouvé dans les mêmes parages par Czernik contient, d'après Th. Wilm, 65 pour 100 d'or et 35 pour 100 de palladium, ce qui représente une combinaison AuPd (*Zeit. für anorg. Chem.*, t. IV, p. 300). L'*Eugénésite* ou *Allopalladium*, qui se pré-

sente en petites tables hexagonales d'un blanc d'argent semblables à de l'osmiure d'iridium, avec des clivages parallèles aux faces latérales, et que l'on rencontre à Tilkerode (localité du Harz dans le duché d'Anhalt-Bernburg), renferme, entre autres métaux, du palladium; celui-ci s'y trouve soit allié à l'or et accompagné d'argent et de séléniure de plomb, soit combiné au contraire au sélénium d'après Zinken (*Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XLIV, p. 206), Bennecke, Rienecker et Zinken (*Poggend. Ann.*, t. XVI, p. 491, 498) et G. Rose (*Poggend. Ann.*, t. LV, p. 329). On a signalé un autre alliage naturel contenant, avec des traces d'argent et de fer, 91 d'or et 8,20 pour 100 de palladium, correspondant à la formule Au^6Pd, et ayant pour densité 15,73 (Seamon, Mallet, *Chem. News*, t. XLVI, p. 216).

D'après Lampadius, la *Palladinite* serait un oxyde de palladium PdO (Johnson et Lampadius, *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XI, p. 309).

Mais, à part ces cas pour ainsi dire exceptionnels, les minerais platinifères, argentifères ou aurifères ordinairement exploités renferment des proportions toujours très faibles de palladium, ainsi que le montre le tableau suivant :

Teneur des principaux minerais platinifères et aurifères en PALLADIUM.

Minerai de Goroblagodat	de 0,75* à 1,10** p.100.		* Claus (1), ** Berzelius (2).
— Barbacoas (province d'Antioquia en Colombie)	1,06	—	Berzelius (2).
— Nischne-Tagilsk (Nijni-Taguilsk)	de 0,28 à 1,75	—	Berzelius (2).
— l'Oural	1,30	—	Ossan (3).
— Choco (ou de Colombie)	de 0,30* à 1,14**	—	* Svanberg (4), ** H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
— Californie	0,10	—	Kromeyer (6).
— Californie	de 0,60 à 1,95	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
— Bornéo	1,41	—	Bleekerode (7).
Minerai américain	0,93	—	Claus (1).
— de l'Orégon	0,15	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
— australien	de 1,50 à 1,80	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
— de la monnaie de Russie	de 0,85 à 1,40	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
Minerai espagnol (?) non lavé	0,85	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).
— — lavé	1,30	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray (5).

L'argent brut des usines (argent d'éclair) renferme de petites quantités de platine (0,0058 pour 100) et de palladium (0,053 pour 100). Ces deux métaux ont été rencontrés associés dans beaucoup de monnaies anciennes, notamment

(1) Claus, *Beitr. zur Chem. der Platinmetalle* (1854), p. 60.
(2) Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 454; t. XXV, p. 514.
(3) Ossan, *Poggend. Ann.*, t. VIII, p. 505; t. IX, p. 411; t. XIII, p. 283; t. XIV, p. 329; t. XV, p. 158.
(4) Svanberg, *Poggend. Ann.*, t. XXXVI, p. 291.
(5) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 449-453 ; t. LXI, p. 8; *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLIX, p. 896.
(6) Kromeyer, *Arch. für Pharm.* [2], t. CX, p. 14.
(7) Bleekerode, *Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 656.

dans de vieux thalers frappés à Francfort (Sandberger, *Dingl. polyt. Journ.*, t. CCXVIII, p. 376). L'argent d'affinage renferme presque toujours du sélénium provenant soit du minerai, soit de l'acide sulfurique impur que l'on emploie; ce sélénium entraîne avec lui tout le palladium et lui reste combiné (Rœssler, *Liebig's Ann.*, t. CLXXX, p. 240). Dans les ateliers des Monnaies, et notamment à la Monnaie de Francfort où les opérations d'affinage portent annuellement sur près de 250 000 kilogrammes d'argent d'éclair, l'extraction du palladium a pu devenir une opération industrielle (Opificius, *Dingl. polyt. Journ.*, t. CCXXIV, p. 414).

Enfin, un aérolithe tombé à Collescipoli, près de Terni, le 3 février 1890, a été analysé par Trottarelli (*Gazett. chim. ital.*, t. XX, p. 611); celui-ci, entre autres métaux précieux, y a rencontré des traces de palladium qu'il évalue à 0,7745 pour 100.

La présence du palladium dans le spectre solaire a été constatée par Lockyer (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVI, p. 317).

EXTRACTION DU PALLADIUM.

L'extraction industrielle du palladium, qu'elle soit effectuée aux dépens des minerais, ou des eaux mères qui résultent de la préparation du platine, ou bien encore des résidus de l'affinage des métaux précieux, est trop intimement liée à la séparation des métaux du platine les uns d'avec les autres pour être décrite isolément. Elle sera exposée sous une forme générale dans la partie de cet ouvrage consacrée à la métallurgie, à l'analyse et aux applications de ces métaux.

PRÉPARATION DU PALLADIUM PUR.

On prépare le palladium par voie sèche ou par voie humide.

I. *Préparation par voie sèche.* — On réduit au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène pur et sec, soit le chloropalladite d'ammonium, soit le chlorure de palladoammonium. Lorsque tous les produits volatils sont chassés, on laisse refroidir le métal dans un courant d'acide carbonique pur et sec, afin d'éviter l'occlusion de l'hydrogène.

II. *Préparation par voie humide.* — 1° On réduit un sel palladeux, un chlorure de préférence, par l'acide formique, par le formiate d'ammoniaque, ou encore par l'aldéhyde formique en présence d'un excès d'alcali. Le précipité formé doit, après avoir été lavé et séché, être réduit dans un courant d'hydrogène et refroidi dans l'acide carbonique, car il renferme un peu d'oxygène (probablement sous forme d'oxyde) et surtout de l'hydrogène occlus.

2° On précipite le chlorure palladeux, ou l'un de ses chlorures doubles, par le cyanure de mercure. Le cyanure palladeux est lavé, séché et grillé au rouge vif : le produit du grillage est réduit dans l'hydrogène au rouge sombre, et refroidi dans un courant d'acide carbonique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PALLADIUM.

Le palladium natif est dimorphe : il cristallise tantôt dans le système cubique, tantôt dans le système hexagonal. On a rencontré dans les sables platinifères du Brésil, de Saint-Domingue, de l'Oural, des agglomérats d'apparence fibreuse, se laissant facilement séparer de la masse environnante qui renferme les autres métaux de la mine du platine, et résoudre par clivage en octaèdres réguliers de palladium pur. Celui qui a été trouvé à Tilkerode est cristallisé en prismes hexagonaux microscopiques, clivables suivant la base : il est blanc et brillant et se sépare facilement, lui aussi, des lamelles d'or compact qui l'emprisonnent (Rose, *Poggend. Ann.*, t. LV, p. 329; t. LXXVII, p. 143, 150).

L'aspect du palladium est intermédiaire entre celui du platine et celui de l'argent. La densité du palladium fondu, primitivement donnée par Cloud, Cock, Wollaston, Lampadius, comme comprise entre 11,04 et 11,85, comme égale à 12 par Vauquelin, à 12,14 par Lowy, est réellement plus faible. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont fixé à 11,40 la valeur de la densité du palladium pur, fondu et non écroui, prise à la température de 22°,5. Violle (1878) lui a donné pour valeur à 0° : D = 11,97. Le palladium est un peu moins ductile que le platine; sa dureté est égale à celle du platine; sa ténacité est plus grande que celle du platine et que celle de l'argent (Baudrimont); il se laisse facilement laminer et forger; les fragments de palladium pur peuvent être agglomérés par la chaleur (Biewend), car il possède, comme les autres métaux de la mine du platine, la propriété de se ramollir avant de fondre et par conséquent de se souder à lui-même à une température inférieure à 1500°. C'est le plus fusible des métaux du platine; il fond sous l'influence d'un feu de forge alimenté par l'oxygène ou d'une soufflerie alimentée par le gaz d'éclairage et l'air. Vauquelin en facilitait la fusion en l'additionnant d'un peu de soufre qu'il chassait ensuite en élevant la température; mais le métal ainsi obtenu est toujours cassant, parce qu'il retient des traces de soufre que la chaleur est impuissante à lui enlever et qu'une oxydation énergique, comme la fusion au chalumeau oxyhydrique, peut seule chasser entièrement ; la perte en palladium est alors considérable. Despretz l'a fondu avec 600 éléments Bunsen (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XXIX, p. 545). On doit pouvoir volatiliser facilement le palladium au four électrique, étant données les observations de Moissan sur la volatilité du platine réalisée dans ces conditions.

La chaleur spécifique croît régulièrement avec la température. D'après Violle, elle est de :

0,0592	entre	0° et 100°.
0,0634	—	0° et 626°.
0,0646	—	0° et 892°.
0,0694	—	0° et 1161°.
0,0698	—	0° et 1200°.
0,0714	—	0° et 1265°.

La chaleur spécifique moyenne, entre 0° et T°, est donnée par la formule $C_0^t = 0{,}0582 + 0{,}000010\,T$, dont les coefficients ont été déterminés par les mesures faites entre 0° et 1300° qui sont citées ci-dessus; les températures ont été évaluées, soit indirectement par comparaison avec une masse de platine, soit directement au moyen du thermomètre à air.

La chaleur spécifique vraie à T°, $\frac{dQ}{dT}$, est alors exprimée par la formule $\gamma^t = 0{,}0582 + 0{,}000020\,T$; ce qui donne :

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= 0{,}0582 \\ \gamma_{500} &= 0{,}0682 \\ \gamma_{1000} &= 0{,}0782 \\ \gamma_{1300} &= 0{,}0842 \end{aligned}$$

(Violle, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVII, p. 981.)

Regnault avait donné comme valeur de la chaleur spécifique moyenne le nombre 0,05928 (*Ann. Chim. et Phys.* [2], t. LXXIII, p. 47).

En coulant dans un calorimètre du palladium fondu et pris à la température même de sa fusion, et connaissant sa chaleur spécifique à la température de l'expérience, on a déterminé la chaleur totale de fusion qui est de 146ᵘ,1 pour 1 gramme de métal; si l'on retranche de cette chaleur $L = 146^u{,}1$ la quantité de chaleur $109^u{,}8$ nécessaire pour échauffer 1 gramme de palladium de 0° à 1500°, quantité de chaleur donnée par le calcul, on a, par suite, la chaleur latente de fusion du palladium $\lambda = 36^u{,}3$. La formule $C_0^t = 0{,}0582 + 0{,}000010\,T$ permet alors de calculer la température de fusion, en admettant que cette formule obtenue par extrapolation soit applicable jusqu'au point de fusion. C'est par cette méthode, et aussi en opérant comparativement avec une masse de platine dont on connaît les constantes physiques, que Violle a fixé à 1500° le point de fusion du palladium (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXIX, p. 702). Becquerel avait donné les nombres moyens : 1460°-1480° déterminés au pyromètre thermo-électrique, et 1360°-1380° déterminés au pyromètre à air (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LVII, p. 855).

Holborn et Wien (*Journ. of the chem. Soc.*, t. LXX, *ii*, p. 87) ont récemment vérifié la valeur de ce point de fusion, en comparant un couple thermo-électrique de Le Chatelier avec le thermomètre à air, et ont trouvé le nombre très voisin de 1587°.

Le coefficient de dilatation linéaire du palladium forgé et recuit est égal à 0,00001176 entre 0° et 100° (Fizeau, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1125).

Le coefficient de conductibilité calorifique est de 7,3 dans le vide et de 6,3 dans l'air (celui de l'argent = 100) (Wiedemann et Franz, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLI, p. 107). Le coefficient de conductibilité électrique est de 5,9 à la température ambiante d'après Riess, et de 12,64 à + 17°,2 (celui de

l'argent = 100) d'après Matthiessen (*Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 428). Il est égal à 13,977 quand il a été écroui par son passage au travers d'une filière (Becquerel, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XVII, p. 254).

Les longueurs d'ondes des raies brillantes du palladium, avec leur intensité relative, ont été déterminées par Thalèn (*Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XVIII, p. 237). Son spectre montre un assez grand nombre de raies brillantes dont les longueurs d'ondes sont comprises entre :

$$\lambda = 612\ \mu,9 \quad \text{et} \quad \lambda = 421,\ \mu 2$$

avec une raie principale dans le bleu correspondant à

$$\lambda = 478,\ \mu 7.$$

Dans ses recherches sur les flammes colorées, Gouy a fait voir que certains métaux, volatilisés par un artifice particulier dans les flammes du gaz, donnent sur une très petite hauteur un spectre qui se rapproche du spectre électrique du même métal : le palladium a été essayé sans donner de résultats (*Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVIII, p. 100).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU PALLADIUM.

Le palladium s'unit directement à presque tous les métalloïdes, à des températures variables et dans des conditions diverses.

A la température ordinaire, le fluor (Moissan) et le chlore sont sans action, l'eau de chlore l'attaque lentement (Fischer), le brome dissous dans l'éther l'attaque à peine (Nicklès), l'iode dissous dans le sulfure de carbone ne l'attaque pas du tout (Gmelin et Kraut). Une goutte de teinture alcoolique d'iode versée sur une feuille de palladium donne, après évaporation spontanée de l'iode, une tache noire d'iodure palladeux (Berzelius), réaction qui le différencie du platine; mais cette réaction est due à l'acide iodhydrique que renferme toujours la teinture d'iode; si l'iode est dissous dans le sulfure de carbone, elle n'a pas lieu. L'acide iodhydrique, en effet, attaque le palladium, comme l'argent, avec dégagement d'hydrogène (H. Sainte-Claire Deville, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLII, p. 894). Au rouge sombre, le fluor (Moissan) et le chlore (Berzelius) le transforment en fluorure et en chlorure.

Le palladium aggloméré par la fusion ou le forgeage n'occlut pas l'oxygène comme il occlut l'hydrogène (Graham); mais le métal très divisé obtenu à l'état de mousse par le grillage et la réduction du cyanure palladeux en occlut des quantités assez notables, surtout si l'on opère dans des conditions spéciales et principalement sous pression (Cailletet et Collardeau. *Voir* p. 13).

Le palladium ne s'oxyde pas à la température ordinaire, en présence de l'air ou de l'oxygène sec ou humide; l'ozone sec ou humide est sans action sur lui. Il s'oxyde facilement au rouge sombre, mais l'oxyde ainsi formé se réduit à température plus élevée; aussi, quand on le laisse refroidir dans l'air après l'avoir

chauffé au rouge vif, il prend et conserve à sa surface une teinte bleuâtre particulière. Si on le fond dans une atmosphère oxydante, il roche comme l'argent au moment de sa solidification; seulement, l'oxygène, ne se dégageant qu'au moment où la couche supérieure du métal est solidifiée, le lingot qui a roché, bien que sa surface soit parfaitement régulière, est caverneux et rempli de soufflures qui nécessitent qu'on le passe au marteau ou au balancier après l'avoir chauffé de nouveau. A la température du chalumeau oxyhydrique, il fond, et se volatilise vers le point de fusion de l'iridium, en produisant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière de couleur bistre, et qui sont constituées par un mélange du métal et de son oxyde (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 413).

Dans les essais d'or par coupellation, le palladium n'empêche nullement la surfusion et le phénomène de l'éclair; on peut ajouter jusqu'à 0,022 de palladium à une partie d'or pur ou cuivreux, et à son alliage avec l'argent cuivreux, sans que le phénomène de l'éclair diminue d'intensité (Riemsdyk, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XX, p. 66, 72).

Lorsqu'on emploie le palladium comme électrode positive dans l'électrolyse de l'eau acidulée, il s'oxyderait d'après F. Wöhler, et se couvrirait, au bout de plusieurs heures, d'un dépôt noirâtre de peroxyde susceptible de dégager du chlore en présence d'acide chlorhydrique et de l'anhydride carbonique en présence d'acide oxalique (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 352).

Il s'unit au soufre, au sélénium, sous l'influence d'une légère élévation de température avec dégagement de chaleur et de lumière; la combinaison s'effectue moins énergiquement avec l'arsenic et le phosphore; elle n'a lieu qu'au rouge blanc avec le silicium; il ne se combine pas au carbone (Th. Wilm; Moissan. *Voir* p. 84).

Le palladium ne décompose l'eau à aucune température, quelque élevée qu'elle soit (Regnault). L'acide chlorhydrique gazeux n'est pas décomposé vers 550°, ce qui s'explique par la faible chaleur de formation de ses chlorures, et par leur défaut de stabilité à la température nécessaire pour provoquer la réaction entre le gaz et le métal (Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XVI, p. 433).

L'acide chlorhydrique en dissolution concentrée attaque à peine le palladium s'il est compact; s'il est au contraire en feuilles minces ou en limaille, ou s'il est très divisé comme celui qu'on obtient en réduisant certains sels par l'hydrogène au rouge ou bien certaines dissolutions par le fer, le zinc ou les formiates alcalins, la dissolution s'effectue plus facilement : elle est hâtée par le contact de l'air, surtout à chaud (Cock, Fischer, Th. Wilm), et par un courant de chlore (Fischer). L'acide azotique étendu l'attaque lentement; concentré ($D = 1,35$), et surtout s'il est chargé de produits nitreux, il le dissout facilement (H. Rose); l'alliage avec le cuivre ou avec l'argent le rend attaquable par l'acide azotique étendu (Cock). L'eau régale le dissout très rapidement; la dissolution peut servir à préparer soit l'azotate palladeux, soit le chlorure palladeux, soit le chlorure palladique, suivant que c'est l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique ou le mélange des produits chlorés fournis par l'eau régale qui prédomine à la fin dans la dissolution (Fischer, Rose). L'acide iodhydrique ne

l'attaque que s'il est concentré, en donnant de l'iodure palladeux et de l'hydrogène; cette attaque a lieu dès la température ordinaire (Rose; H. Sainte-Claire Deville). Il réduit l'acide sulfureux lorsqu'on le chauffe dans un courant de ce gaz, il se forme du sulfure palladeux et de l'anhydride sulfurique (Uhl, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 2151). L'acide sulfurique concentré le dissout à l'ébullition avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate palladeux (Fischer); ce dernier prend aussi naissance par l'action du bisulfate de potassium fondu au rouge vif. La fusion avec la potasse et le nitrate de potassium ne l'oxyde pas.

Le palladium s'unit à la plupart des métaux en donnant des alliages intéressants par leurs propriétés. Il est déplacé de ses dissolutions par le fer, le zinc, le magnésium, le platine, le mercure; il réduit la solution de perchlorure de fer et s'y dissout en petite quantité (Saint-Pierre, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LIV, p. 1077); c'est le seul métal qui déplace le mercure de son cyanure : c'est là la réaction qui a permis à Wollaston de l'isoler, après l'avoir caractérisé par sa solubilité dans l'acide azotique.

Une des propriétés les plus remarquables du palladium, propriété qu'on ne rencontre à un degré semblable dans aucun autre métal, c'est la faculté qu'il possède d'absorber l'hydrogène dans des conditions diverses, en augmentant de volume. Cette absorption résulte, non pas d'une occlusion comme il arrive dans le cas de certains corps poreux, mais de la formation d'un alliage ou de la dissolution de l'hydrogène dans le palladium. Le palladium hydrogéné, en raison de son importance, sera étudié à part (*Voir* p. 17); nous ne signalerons ici que les applications physiques, chimiques et analytiques, pour lesquelles on a utilisé cette affinité puissante du palladium pour l'hydrogène.

A basse température, le palladium est imperméable à l'hydrogène; à température élevée, au contraire, il est perméable au plus haut degré et peut même ainsi opérer entre plusieurs gaz une sorte de sélection physique : le passage de l'hydrogène commence à 240° et augmente avec la température. Voici l'explication du phénomène : à la température ordinaire, le palladium absorbe l'hydrogène en quantité inappréciable (à moins que celui-ci ne soit à l'état naissant); il l'absorbe, au contraire, en quantités considérables à partir de 100°, et la combinaison qui en résulte est stable à la température ordinaire, mais décomposable avec d'autant plus de facilité que la température est plus élevée. Il conserve donc, à basse température, le gaz qu'il a pu absorber, mais l'abandonne si l'on élève cette température : il en résulte que cette combinaison, qui se détruit à mesure qu'elle se forme, abandonne d'une façon continue le gaz avec lequel elle contracte une union passagère indéfiniment renouvelée : ainsi, une lame de palladium ayant une épaisseur de 1 millimètre et une surface de 1 mètre carré laisse passer en une minute une quantité d'hydrogène qui est de 423 centimètres cubes à 240°, et de 4 litres à 1200° (point de fusion de l'or).

Un tube de palladium, chauffé au rouge vif et traversé par un courant gazeux formé d'acide carbonique et d'hydrogène à volumes égaux, laisse passer seulement le dernier de ces gaz. Dans les mêmes conditions, avec le gaz d'éclairage, il passe en une minute, par mètre carré de surface, 57 centimètres cubes

d'hydrogène pur, sans traces d'hydrocarbures; ici, il y a décomposition de l'hydrocarbure en carbone qui reste à la surface de contact du gaz d'éclairage avec le palladium, et en hydrogène (*Voir* plus loin).

On peut faire avec le palladium l'expérience de la lampe sans flamme. On chauffe une lame de ce métal dans un brûleur de Bunsen; puis, lorsqu'elle est chaude, on ferme l'arrivée du gaz, et on la rétablit quand la lame cesse d'être rouge. L'hydrogène provenant de la décomposition des carbures du gaz d'éclairage s'est condensé dans le métal; au contact du mélange de gaz et d'air, l'oxygène se combine avec l'hydrogène condensé, dégage de la chaleur, et, déterminant la combustion du gaz, fait rougir le métal. Si l'on répète l'expérience avec un courant gazeux formé d'oxygène et de gaz ammoniac, il se forme de l'eau et, en même temps, soit de l'acide hypoazotique, soit de l'azotite d'ammoniaque, suivant que la proportion d'oxygène est plus ou moins considérable : il y a là un phénomène d'oxydation du gaz ammoniac provoqué par les mêmes causes (Kraut, *Deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1113).

Sur une spirale de palladium légèrement chauffée, fait-on passer un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de benzoyle ou de nitrobenzine, il y a, par suite de la réduction opérée par l'hydrogène occlus, formation respective d'acide chlorhydrique et d'un mélange d'alcool et d'aldéhyde benzylique dans le premier cas, d'aniline dans le second (Kolbe, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. IV, p. 418).

Si l'on fait passer sur une spirale de palladium rougie un courant d'air chargé d'un hydrocarbure volatil, il se produit la même série de phénomènes que dans la lampe sans flamme : décomposition de l'hydrocarbure, condensation de l'hydrogène, oxydation de celui-ci au contact de l'oxygène et oxydation simultanée du carbure non décomposé : c'est ainsi que le toluène donne de l'eau, de l'hydrure de benzoyle et de l'acide benzoïque ; l'éthylène, de l'eau et de l'acide acétique; le formène, de l'eau et de l'acide formique (Coquillion, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVII, p. 444).

On peut accentuer encore cette propriété du palladium, et même provoquer des combustions, en multipliant de différentes façons la surface du métal, par exemple en employant de l'amiante palladié (Philips, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. VI, p. 213), ou encore l'oxyde de cuivre palladié (Campbell, *Americ. chem. Journ.*, t. XVII, p. 681); la température à laquelle s'effectue la réaction est plus basse. L'amiante et l'oxyde de cuivre palladiés se préparent en imbibant de l'amiante ou de l'oxyde de cuivre granulé avec une solution concentrée de chlorure palladeux, desséchant, et réduisant à basse température dans un courant d'hydrogène.

Le palladium chauffé jusqu'au rouge blanc ne détermine pas l'explosion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, de formène et d'oxygène, d'air et de grisou, même dans les proportions d'un volume de formène pour deux volumes d'oxygène; il y a seulement combustion lente et diminution de volume, tandis que ces mêmes mélanges s'enflamment avec une forte explosion à l'approche d'une bougie. Sur ce principe on a construit des appareils appelés *grisoumètres*, qui permettent d'évaluer approximativement la proportion de gaz carbonés contenus dans les galeries de mines; la graduation est basée sur

l'évaluation de la quantité d'acide carbonique qui résulte, avec l'eau, de la combustion de carbure d'hydrogène par l'oxygène, combustion qui est déterminée sous l'influence d'une spirale de palladium portée au rouge blanc par un courant électrique : les gaz sont mesurés avant l'expérience et après la combustion suivie d'absorption par la potasse. Un fil de palladium est préférable à un fil de platine ; l'explosion est moins violente. Dans les expériences qui ont pour but d'utiliser les grisoumètres, l'oxygène est toujours en excès; si le contraire avait lieu ou si le gaz carboné se trouvait seul, l'hydrogène mis en liberté serait absorbé par le palladium dont la surface se couvrirait d'un dépôt de carbone (Coquillion, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVII, p. 444; t. LXXX, p. 1089; t. LXXXIII, p. 394, 709; t. LXXXIV, p. 458, 1503; t. LXXXV, p. 1106; t. LXXXVII, p. 795).

D'après Hempel, l'explosion dans ces conditions ne serait pas toujours empêchée (*Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 636, 1006).

Le palladium chargé d'hydrogène peut servir de réducteur en chimie organique. Pour cela, on verse sur de la tournure de zinc une solution de chlorure palladeux (à 1 ou 2 pour 100) acidulée par de l'acide chlorhydrique; le zinc se recouvre d'une couche de palladium, on le lave à l'alcool et on le sèche. On place alors ce couple zinc-palladium dans un ballon, on le recouvre incomplètement d'alcool, et on y laisse tomber peu à peu de l'acide chlorhydrique en refroidissant à 0°. L'hydrogène qui se dégage est tout d'abord absorbé; mais, quand il commence à se dégager, on adapte à l'appareil un réfrigérant à reflux et l'on y introduit alternativement le corps à réduire et de l'acide chlorhydrique, en évitant l'élévation de la température. C'est ainsi que Zelinsky a transformé les iodures et les bromures de certains carbures cycliques en carbures correspondants, avec un rendement de 70 à 75 pour 100 (Zelinsky, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXXI, p. 3223).

Cette affinité du palladium pour l'hydrogène a trouvé encore des applications curieuses au point de vue physique et au point de vue analytique.

Si l'on effectue la décomposition de l'eau par un courant électrique dans un voltamètre dont les deux électrodes sont constituées par des lames de palladium, il arrive que dans les premiers instants de l'opération l'oxygène se dégage seul au pôle positif, et l'hydrogène à la fin seulement au pôle négatif quand le métal est saturé de ce gaz. Si, au contraire, ces électrodes sont constituées par des masses de palladium pris sous forme de mousse, non seulement le palladium se combine à l'hydrogène, mais il condense aussi de l'oxygène, et le courant passe sans qu'il se dégage de gaz à aucun des deux pôles. De plus, ces deux pôles ainsi chargés d'oxygène et d'hydrogène conservent, après la rupture du courant, une différence de potentiel, de sorte qu'en les réunissant par un fil conducteur on obtient un courant de décharge : l'appareil est un véritable accumulateur d'énergie électrique qui fonctionne comme la pile à gaz de Grove, mais en donnant des courants beaucoup plus intenses. On observe, comme pour le platine, une période de chute rapide à la décharge, puis un débit constant.

L'expérience devient très intéressante si l'on opère en vase clos et sous

pression : la quantité des deux gaz occlus augmente, et avec celle-ci la quantité d'énergie électrique accumulée. Ainsi, étant données des conditions identiques pour la charge de l'accumulateur, si l'on obtient à la pression atmosphérique 2,4 ampère-heures par kilogramme de palladium, on obtiendra sous la pression de 600 atmosphères 176 ampère-heures. A pression égale et à poids égal de matière active, la capacité de l'accumulateur au palladium est trois ou quatre fois plus grande que celle de l'accumulateur au platine.

L'oxygène étant condensé en quantité moindre que l'hydrogène, il faut employer au pôle positif une masse de palladium double de celle employée au pôle négatif; le dégagement des deux gaz est alors à peu près simultané aux deux électrodes, ce qui, étant donnée la composition de l'eau en volumes, semblerait démontrer que l'occlusion de l'oxygène par le palladium est quatre fois moindre que celle de l'hydrogène pour une pression donnée. Ainsi, pour une pression de 600 atmosphères, le volume de l'hydrogène occlus est égal à 2420 fois, et l'oxygène occlus à 605 fois le volume du métal (les volumes gazeux étant ramenés à la température de 0° et à la pression de 760 millimètres, la densité du palladium poreux étant prise égale à 11,00).

Les propriétés précédentes semblent être communes aux autres métaux de la mine de platine et en particulier au platine, à l'iridium et au ruthénium, à l'exclusion des métaux qui sont facilement oxydables (Cailletet et Collardeau, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXIX, p. 830, 834).

Tschirikoff a proposé l'emploi du palladium pour l'absorption de l'hydrogène qui se dégage dans certaines réactions effectuées en tubes scellés, et même pour son dosage ultérieur; il a proposé également de préparer l'hydrogène pur destiné à l'analyse des gaz, en chauffant le palladium hydrogéné (*Bull. Soc. chim.* [2], t. XXXVIII, p. 171).

Mais, lorsqu'on veut doser l'hydrogène dans un mélange gazeux en l'absorbant par le palladium, on rencontre souvent des difficultés inattendues, en raison précisément de cette propriété du palladium de favoriser la combinaison de certains gaz ou vapeurs. Ainsi, lorsque dans un mélange gazeux se trouve de l'oxyde de carbone, on observe des irrégularités et des perturbations dans le coefficient d'absorption. Jahn (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 989), ayant fait passer sur de la mousse de palladium un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, et absorber le produit de la réaction par de l'eau, a observé que celle-ci, après le passage de 2 litres de gaz, possédait l'odeur de l'aldéhyde formique et réduisait l'azotate d'argent ammoniacal; c'est une synthèse directe : $CO + H^2 = CH^2O = (H.COH)$.

Voici encore une application ingénieuse des propriétés absorbantes du palladium pour l'hydrogène. On sait que l'analyse de l'eau sert à fixer le poids atomique de l'hydrogène et celui de l'oxygène : on pèse l'eau, puis l'oxygène qui résulte de sa décomposition, et l'on déduit par différence le poids de l'hydrogène. Inversement, Keiser (*Deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 2323) fait absorber de l'hydrogène par du palladium, prend le poids de l'hydrure, le décompose par la chaleur et fait passer l'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre chauffé. Il connaît le poids de l'hydrogène par différence, et le poids de l'eau formée, par une pesée

directe : il en déduit le poids de l'oxygène combiné. Il a trouvé ainsi pour le poids atomique de l'oxygène : $O = 15,872$ pour $H = 1,000$.

Lorque la réduction d'une des combinaisons du palladium a été effectuée par l'hydrogène à température plus ou moins élevée, on doit toujours laisser refroidir complètement le métal réduit dans un courant d'un gaz inerte, azote ou acide carbonique, pour éviter l'augmentation de poids du métal et la formation d'eau qui pourrait se produire lorsque l'air aurait accès dans l'appareil.

La mousse de palladium enlève de l'alcool à un mélange d'alcool et d'eau : le mélange qui reste est moins riche en alcool que le mélange primitif; l'alcool que l'on distille en présence de mousse de palladium est moins riche en alcool que le mélange primitif (Graham).

Le palladium est perméable aux vapeurs d'éther, même à la température ordinaire, mais à un très faible degré dans ce dernier cas (Graham).

L'hélium n'est pas absorbé par la mousse de palladium; cette propriété a été utilisée pour le séparer d'avec l'hydrogène dans les mélanges gazeux (Ramsay, *Journ. of the chem. Soc.*, t. LXVII, p. 684; Tilden, *ibid.*, t. LXX, p. 656).

Le palladium se comporte comme un métal tantôt divalent, tantôt tétravalent. Il donne deux séries de combinaisons : les composés palladeux PdX^2 et les composés palladiques PdX^4. Les premiers sont les plus stables, les plus faciles à préparer, les mieux connus; les seconds sont moins stables et se transforment facilement sous l'influence de divers réactifs, de l'eau notamment, en composés palladeux.

Les combinaisons du palladium offrent avec celles du platine de grandes analogies : beaucoup d'entre elles sont isomorphes. Comme le platine, il donne avec l'acide sulfureux et les sulfites alcalins, ainsi qu'avec les azotites alcalins, des sels jouissant de propriétés spéciales. Avec l'ammoniaque il forme des bases, les *palladamines*, dont la constitution est analogue à certaines *platinamines*, c'est-à-dire que l'hydrogène de l'ammoniaque est partiellement remplacé par une quantité équivalente de palladium ; ces bases prennent naissance aux dépens des sels hydrogénés ou oxygénés, sous l'influence de l'ammoniaque en solution aqueuse.

Les combinaisons du palladium sont toutes décomposables par la chaleur, et réductibles par l'hydrogène. Elles sont réduites, sauf les sels de palladoammonium, par l'hydrogène, le phosphore, l'oxyde de carbone, le gaz d'éclairage, le formène, l'éthylène, le phosphure d'hydrogène, l'aldéhyde formique, l'acide formique, le sulfate de fer, l'alcool : la réduction, lente à froid, est hâtée par la chaleur et par la présence d'un excès d'alcali.

Le zinc, le fer, le magnésium, le mercure déplacent le palladium de ses dissolutions; avec les trois premiers métaux le dépôt de palladium renferme une partie de l'hydrogène qu'ils ont dégagé aux dépens de l'eau si la dissolution est acide.

(Wollaston, Vauquelin, Berzelius, H. Rose, Claus, Fischer, Brünner, Dœbereiner, Böttger, Voir *Index bibliographique.*)

DONNÉES THERMIQUES.

Un petit nombre de recherches ont été effectuées sur ce sujet; les données suivantes sont extraites des mémoires de Thomsen, d'Isambert et de Joannis; elles ont été rapportées à la grande Calorie et à $Pd = 106,30$.

	Réactions.	Chaleur dégagée.
Chaleur de formation des sels halogénés et des hydrates de palladium.	$(Pd, Cl^2, 2KCl)$	52,67 Cal.
	$(Pd, Cl^4, 2KCl)$	79,06 —
	(Pd, I^2, H^2O)	18,18 —
	(Pd, O, H^2O)	22,71 —
	$(Pd, O^2, 2H^2O)$	30,43 —
Chaleur de dissolution des chlorures doubles.	$(PdCl^4K^2, Aq)$ —	13,63 Cal.
	$(PdCl^6K^2, Aq)$ —	15,00 — (?)
Chaleur de formation des chlorhydrates de chlorures en solution aqueuse.	$(Pd, Cl^2, 2HClAq)$	47,92 Cal.
	$(Pd, Cl^4, 2HClAq)$	72,94 — (?)
	$(Pd, O, 4HClAq)$	37,64 —
	$(Pd, O^2, 6HClAq)$	52,38 — (?)
Chaleur dégagée par la dissolution des hydrates dans l'acide chlorhydrique.	$(PdO^2H^2, 4HClAq)$	14,93 Cal.
	$(PdO^4H^4, 6HClAq)$	21,97 — (?)

Les nombres relatifs aux combinaisons palladiques ne sont qu'approchés, car celles-ci sont partiellement décomposées par l'eau.

(Thomsen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XV, p. 435, 454.)

	Réactions.	Chaleur dégagée.
Chaleurs de formation des chlorures et iodures de palladoammonium et de palladodiammonium (1).	$PdCl^2 + 2AzH^3 = Pd(AzH^3)^2Cl^2$..	40,00 Cal.
	$PdI^2 + 2AzH^3 = Pd(AzH^3)^2I^2$...	34,00 —
	$Pd(AzH^3)^2Cl^2 + 2AzH^3 = Pd(AzH^3)^4Cl^2$..	31,12 —
	$Pd(AzH^3)^2I^2 + 2AzH^3 = Pd(AzH^3)^4I^2$...	25,76 —

(Isambert, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCI, p. 768.)

(1) La méthode directe (action de l'ammoniaque sur le chlorure ou l'iodure palladeux) n'a pu être employée pour les expériences relatives à la formation de $Pd(AzH^3)Cl^2$ et de $Pd(AzH^3)^2I^2$, parce qu'un peu de chlorure ou d'iodure de palladodiammonium prend toujours naissance comme réaction secondaire. On a déduit ces nombres des quantités de chaleur dégagées sous l'influence de l'action décomposante que l'acide chlorhydrique exerce sur le chlorure ou sur l'iodure de palladodiammonium suivant les réactions :

$$Pd(AzH^3)^4Cl^2 + 2HCl = Pd(AzH^3)^2Cl^2 + 2AzH^4Cl.$$
$$Pd(AzH^3)^4I^2 + 2HCl = Pd(AzH^3)^2I^2 + 2AzH^4Cl.$$

	Réactions.		Chaleur dégagée.
Chaleurs de formation des chlorure, bromure, iodure, cyanure et oxyde anhydres.	$Pd + Cl^2$ .... =	$PdCl^2$ solide	40,48 Cal.
	$PdCl^2$ solide + 2 KCl dissous =	$PdCl^2$, 2 KCl solide	9,32 —
		$PdCl^2$, 2 KCl dissous ...	4,72 —
	$Pd + Br^2$ liquide .... =	$PdBr^2$ solide	24,88 —
		$PdBr^2$ gaz	32,88 —
	$PdBr^2$ solide + 2 KBr dissous =	$PdBr^2$, 2 KBr solide	15,32 —
		$PdBr^2$, 2 KBr dissous ...	2,84 —
	$Pd + I^2$ solide .... =	PdI^2 précipité	13,40 —
	$Pd + Cy^2$ gaz .... =	$PdCy^2$ précipité	23,60 —
	$Pd + O$ .... =	PdO précipité	20,00 —
Chaleurs de neutralisation (sels insolubles).	PdO précipité + 2 HCl étendu =	$PdCl^2$ précipité + H^2O.	10,80 Cal.
	PdO — + 2 HBr — =	$PdBr^2$ — + H^2O.	14,80 —
	PdO — + 2 HI — =	PdI^2 — + H^2O.	35,80 —
	PdO — + 2 HCy — =	$PdCy^2$ — + H^2O.	44,80 —

L'acide cyanhydrique l'emporte donc sur les trois autres hydracides; il décompose non seulement le chlorure et le bromure palladeux dissous dans le chlorure et le bromure de potassium, mais encore l'iodure palladeux précipité.

(Joannis, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 295.)

USAGES DU PALLADIUM.

Le palladium est rarement utilisé à l'état pur. On emploie ses alliages dans la construction des instruments de physique, des rouages et des ressorts d'horlogerie, des pièces de prothèse dentaire, etc. (Voir *Alliages*, p. 31).

Par économie, on remplace ces alliages par du cuivre recouvert d'un dépôt électrolytique de palladium. Ce dépôt s'effectue le plus souvent au moyen d'un bain de chlorure palladeux rendu alcalin par du phosphate de sodium et du borax; ce bain convient pour le fer, l'acier, l'argent, le cuivre, le nickel et leurs alliages. Les bains neutres sont additionnés de tartrate d'ammonium; ils ne conviennent pas pour le fer et l'acier. Les bains acides sont additionnés de tartrate acide d'ammonium; ils ne conviennent que dans des cas particuliers. Enfin, on se sert quelquefois d'une solution de cyanure palladeux additionnée d'un excès de cyanure de potassium; ce bain sert pour tous les métaux. Le dépôt est gris perle à froid et blanc à 50°-60°.

Les sels palladeux sont utilisés en photographie.

Comme curiosité, le Garde-Meuble possède une coupe de palladium pesant plus de 1 kilogramme, fabriquée avec du palladium que Bréant retira autrefois, par la méthode de Wollaston, du minerai ordinaire de platine.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

De ces combinaisons, l'une se forme directement par l'absorption de l'hydrogène par le palladium, c'est le palladium hydrogéné (1) ; l'autre, encore peu connue, prend naissance en vertu d'une réaction chimique, c'est l'hydrure de palladium.

I. — PALLADIUM HYDROGÉNÉ.

Pd^4H^2.

Certains métaux possèdent la propriété d'absorber et de condenser des gaz qu'ils conservent même dans le vide à la température ordinaire, et qu'ils n'abandonnent que sous l'influence de la chaleur.

Graham, à qui l'on doit la première étude systématique de ces phénomènes, les a désignés sous le nom d'*occlusion*. Il vit dans l'occlusion à la fois un phénomène physique se rapprochant de la dissolution, et un phénomène chimique tendant à faire considérer le métal et le gaz occlus comme les éléments d'un alliage. L'absorption de l'hydrogène par le palladium est un des exemples les plus frappants que l'on puisse citer de ces sortes de phénomènes.

Troost et Hautefeuille ont ultérieurement confirmé les prévisions de Graham en montrant que le palladium hydrogéné était une dissolution d'hydrogène dans un composé défini d'hydrogène et de palladium : tels les alliages métalliques qui se composent d'une combinaison véritable et définie des deux métaux dissoute dans l'excès de l'un d'entre eux (Graham, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXIII, p. 471; t. LXVI, p. 847, 1014; t. LXVIII, p. 101, 1511 ; *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XII, p. 506; t. XIV, p. 315; t. XV, p. 501; t. XVI, p. 188; *Philos. Transact.*, 1866, p. 399; *Ann. der Chem. und Pharm. Suppl.*, t. V, p. 1; t. VI, p. 284; *Philosophical Magazine* [4], t. XXXII, p. 401; t. XXXVI, p. 36, 63; t. XXXVIII, p. 459; *Proced. of the royal Society*, t. XVII, p. 212). (Troost et Hautefeuille, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 686, 807, 968 ; *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. II, p. 279.)

Bakhuis Roozeboom et Hoitsema, dans une série de travaux récents, ont cherché à mettre en doute l'existence d'une combinaison chimiquement définie

(1) On a détaillé plus haut (*Voir* p. 10 et suiv.) les diverses applications qui ont été faites à la physique et à la chimie de cette propriété que possède le palladium d'absorber l'hydrogène, puis de l'abandonner suivant les circonstances et les conditions des expériences. Cette propriété appartient sinon au palladium hydrogéné lui-même, tout au moins aux produits divers qui se forment et subsistent à travers les différentes phases de la réaction résultant du contact de l'hydrogène et du palladium. Néanmoins, c'est pour ne pas compliquer davantage l'exposé de cette question, que nous avons étudiée séparément : d'abord cette propriété du palladium au point de vue général, puis la combinaison elle-même, car celle-ci mérite, en raison de son importance, une description séparée.

qui existerait entre le palladium et l'hydrogène (*Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles* [1], t. XXX, p. 44 à 99).

Nous allons exposer par ordre chronologique le résumé des nombreuses recherches auxquelles a donné lieu l'étude du palladium hydrogéné.

MODES DE FORMATION.

Le palladium, quel que soit son état physique, absorbe l'hydrogène : qu'il ait été fondu, aggloméré par le forgeage, ou qu'il reste poreux comme celui qu'on obtient soit en réduisant un sel dissous au moyen d'un formiate, soit un sel sec par l'hydrogène à haute température : il n'y a de différence que dans la quantité de gaz occlus : c'est le métal retiré du chloropalladate d'ammonium par électrolyse ou par réduction dans l'hydrogène qui, en raison de sa porosité, se prête le mieux à ces expériences.

L'absorption s'effectue dans toutes sortes de circonstances : que les deux corps soient en présence l'un de l'autre à l'état libre, ou que le palladium se trouve en contact avec de l'hydrogène naissant. Dans le premier cas, elle est quelquefois incertaine à basse température ; mais elle s'effectue facilement et atteint son maximum quand, après avoir chauffé le métal dans l'hydrogène, on le laisse refroidir lentement et complètement dans un courant de ce gaz. Dans le second cas, elle s'effectue le mieux quand le palladium sert d'électrode négative dans un voltamètre, ou lorsqu'on plonge dans l'eau acidulée un couple zinc-palladium dans lequel le palladium joue le rôle d'élément électro-négatif.

Lorsqu'on opère la réduction d'un sel de palladium dissous au moyen d'une lame de fer ou de zinc, ou d'un formiate alcalin, le métal précipité est toujours mélangé de palladium hydrogéné.

PRÉPARATION.

1° *Préparation par voie sèche.* — On chauffe le métal dans un courant d'hydrogène pur et sec, à la température exigée par l'expérience, et on le laisse refroidir lentement et complètement dans un courant de ce gaz.

Pour déterminer la quantité de gaz occlus, Graham chauffe le métal dans un tube en porcelaine vernissée qui est mis en communication d'un côté avec le générateur d'hydrogène, de l'autre côté avec une trompe à mercure. On commence par faire passer le gaz à froid, puis on chauffe graduellement jusqu'au rouge, ou jusqu'à la température pour laquelle on veut déterminer la quantité de gaz absorbée et l'on maintient cette température pendant un certain temps ; ensuite on laisse refroidir lentement et complètement, et l'on chasse l'excès d'hydrogène d'abord par un courant d'air, puis par une aspiration au moyen de la trompe à mercure. Lorsque le vide est fait, la trompe, qui continue toujours à fonctionner, est mise en communication avec un appareil mesureur ; on élève ensuite progressivement la température et on la maintient au rouge blanc tant qu'il se dégage du gaz. L'hydrogène est ainsi recueilli et mesuré.

Le palladium forgé, mais non fondu, absorbe et retient à la température de 19° : 376 fois, à 90°-97° : 643,3 fois, et à 245° : 526 fois son volume d'hydrogène. La mousse de palladium obtenue par la réduction du cyanure palladeux en absorbe de 655 à 686 fois son volume à 200°, tandis qu'à cette même température les feuilles de métal fondu n'en absorbent que 68 fois leur volume. Des lamelles compactes formées par du palladium précipité de son chlorure par électrolyse, chauffées à 100° et refroidies complètement dans l'hydrogène, absorbent et retiennent à 11°, sous la pression de 756 millimètres, 982,14 fois leur volume d'hydrogène : c'est la plus forte proportion de gaz occlus que l'on ait observée ; on voit quel rôle prépondérant joue l'étendue de la surface du métal employé. Ces absorptions sont assez considérables pour pouvoir être accusées par la balance ; mais, pour les mesures rigoureuses, il est préférable d'opérer comme le faisait Graham.

D'après Dewar, le palladium compact absorberait environ 300 fois son volume d'hydrogène à la température de 360° sous une pression de 60 atmosphères, et la même quantité à 500° sous la pression de 120 atmosphères (*Chem. News*, t. LXXVI, p. 274).

D'après Mond, Ramsay et Shields, le palladium au maximum de division (obtenu en réduisant par l'hydrogène l'oxyde palladeux ou noir de palladium préparé par voie humide) absorbe à la température ordinaire 852 fois son volume d'hydrogène ; 98 pour 100 de cette quantité se dégagent dans le vide à la température ordinaire, et la totalité à une température un peu plus élevée. Le palladium en feuille n'absorbe directement l'hydrogène que s'il a été chauffé très fortement dans la flamme du chalumeau à gaz, opération qui a dû, par une suite d'oxydations et de réductions successives, rendre poreuse la surface du métal (*Chemical News*, t. LXXVI, p. 317-319).

On peut rendre ce phénomène d'absorption manifeste par l'expérience de cours suivante. On place quelques grammes de mousse de palladium dans une boule soufflée au bas d'un tube en U qu'on met en relation avec un appareil à production continue d'hydrogène sec ; à chaque branche du tube on dispose pour l'entrée et la sortie du gaz un robinet fermant bien. On commence par chauffer fortement le palladium dans un courant d'hydrogène, puis, sans interrompre la communication avec l'appareil producteur du gaz, on ferme le robinet de sortie et on laisse refroidir le métal. Le fonctionnement des flacons laveurs montre que l'hydrogène est absorbé en abondance. Lorsque l'absorption a cessé, on ferme le robinet d'entrée, on ouvre au contraire le robinet de sortie, et, chauffant progressivement la mousse de palladium, on montre qu'il se dégage de l'hydrogène qui peut être enflammé à l'orifice du tube abducteur. L'expérience dure quelques minutes et peut être répétée plusieurs fois (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXV, p. 217).

2° *Préparation par voie humide.* — On prend une lame de palladium comme électrode négative dans un voltamètre dont le liquide est constitué par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. L'hydrogène, au lieu de se dégager, est occlus par l'électrode négative ; si l'électrode positive est aussi une lame de palladium, celle-ci n'occlut pas d'oxygène. Ici encore, l'état de

porosité du métal influe beaucoup sur les résultats : par voie humide on obtient avec le métal fondu de plus fortes occlusions que par voie sèche. Au contact d'une lame de zinc ou d'aluminium, le palladium plongé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique sert de pôle négatif et absorbe à 12° : 173 fois son volume d'hydrogène en une heure; une feuille de palladium fondu, qui par refroidissement dans l'hydrogène n'absorbe que 90 fois son volume de gaz, en absorbe 200,4 fois son volume dans un voltamètre sous l'influence d'une batterie de six éléments Bunsen; enfin, avec les lamelles de palladium compact obtenues par électrolyse, on observe une occlusion de 982,14 volumes d'hydrogène comme par voie sèche. Cette facilité d'absorption, plus grande dans ces conditions que quand l'hydrogène libre est en contact à froid ou mieux à chaud avec le palladium, tient, d'après Graham, à ce que la condition essentielle pour réaliser le maximum d'absorption est d'avoir une surface métallique toujours pure et nette, ainsi que l'a fait voir Faraday.

Graham dose l'hydrogène ainsi occlus en chauffant le métal dans le vide au rouge blanc et extrayant le gaz au moyen de la trompe à mercure. Lisenko (*Deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 29) le dose par la transformation du sulfate ferrique en sulfate ferreux et le titrage de celui-ci au moyen du permanganate de potassium; il a trouvé ainsi : 848,16 à 856,30 volumes, au lieu de 867,13 à 982,14 volumes. Ces nombres sont plus faibles que ceux qui ont été obtenus par Graham dans les mêmes conditions; il reste à savoir si, passé une certaine limite minima d'occlusion, la réduction s'effectue comme quand la charge est maxima; les chiffres de Graham, étant donnée la méthode qu'il a employée, paraissent plus probables.

Entre autres propriétés du palladium hydrogéné, il s'en trouve une que l'occlusion par voie humide permet de constater et de suivre dans ses détails à l'œil nu ; c'est la dilatation du palladium hydrogéné suivie du retrait que subit le métal quand celui-ci perd son hydrogène. On la démontre expérimentalement de plusieurs manières.

a. — Dans un voltamètre on dispose parallèlement, à 1 centimètre de distance, deux lames de dimensions égales, l'une est en palladium et sert d'électrode négative, l'autre est en platine et sert d'électrode positive. Lorsqu'on fait passer le courant, la lame de palladium se charge d'hydrogène, et, comme les deux faces se saturent successivement, la première saturée étant celle qui regarde la lame de platine, elle se dilate et se courbe en s'éloignant d'elle; ensuite, l'autre face se saturant à son tour, la lame de palladium reprend sa position première, puis se courbe en sens contraire et vient toucher le platine, ce qui met fin à l'expérience.

b. — La lame de palladium hydrogéné courbée est lavée, séchée et chauffée ; elle se recourbe alors en sens opposé à sa première courbure en s'enroulant elle-même.

c. — Deux fils de palladium situés dans une cuve d'eau acidulée servant de voltamètre et traversée par la lumière sont placés dans le même plan, légèrement inclinés l'un vers l'autre. On fait passer le courant : sur le fil négatif rien ne se dégage tant que le fil n'est pas saturé, sur le fil positif se dégage l'oxygène. On renverse le courant : rien ne se dégage plus; le fil positif devenu négatif

absorbe l'hydrogène, et le fil négatif devenu positif emploie l'oxygène dégagé à saturer l'hydrogène occlus pour former de l'eau.

d. — On emploie comme pôle négatif, dans un voltamètre, deux rubans de palladium et de platine soudés parallèlement, ou même une lame de platine dont une des faces a été recouverte galvaniquement de palladium, ou bien encore une lame de palladium vernie sur l'une de ses faces : l'hydrogène occlus dilate la face qui est en palladium et fait enrouler la lame ; renverse-t-on le courant, la lame redevient droite, puis s'enroule dans l'autre sens.

e. — Deux lames semblables à celles de l'expérience précédente et roulées en spirale, la face palladium à l'extérieur, servent l'une d'électrode positive, l'autre d'électrode négative. Si l'on fait passer le courant, l'une d'elles, la négative, se déroule ; on renverse le courant, elle s'enroule de nouveau pendant que l'autre se déroule. Ces deux expériences reproduisent les phénomènes de la double lame dans le thermomètre de Bréguet.

. (Poggendorff, *Poggend. Ann.*, t. CXXXVI, p. 483). (Chandler Roberts, *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XVIII, p. 381). (H. Schiff, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 1727). (Böttger, *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. CVIII, p. 41 ; *Jahresbericht für. Chem.*, t. IX, p. 295).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le palladium hydrogéné formé de fils ou de lames compacts, conserve l'éclat et la couleur du palladium. Par suite de l'hydrogénation, le volume augmente ; la densité diminue et tombe de 12,3 à 11,79, ainsi que la ténacité qui devient 81,29, celle du palladium étant 100 ; la conductibilité électrique diminue aussi, elle devient égale à 5,99, celle du palladium étant 8,10 et celle du cuivre 100 ; il en est de même pour les alliages susceptibles d'absorber l'hydrogène (Graham). Le coefficient de dilatation du palladium chargé d'hydrogène au maximum est égal à 0,000058 entre 0° et 50°, et à 0,000066 entre 0° et 80° (Dewar, *N. Arch. Pharm.*, t. L, p. 207).

Lorsque le palladium est saturé d'hydrogène, sa chaleur spécifique entre 1° et 100° est égale à 4 ; si le métal est peu chargé, elle est comprise entre 8 et 9 ; Chandler Roberts et Wright (*Chem. News*, t. XXVI, p. 237, 286) en concluent que l'hydrogène est uni au palladium dans le premier cas à l'état solide, et dans le second cas à l'état liquide.

L'occlusion de l'hydrogène est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui est proportionnel à la quantité de gaz occlus. Elle serait, d'après Dewar, de 4640 calories-grammes pour 1 gramme d'hydrogène. On en a tiré différentes conclusions relatives à la constitution du palladium hydrogéné (Favre, Moutier, *Voir* p. 24).

La chaleur de combinaison de l'hydrogène avec le palladium croît de 20° à 170° avec l'élévation de température : à 20° elle est de 4154 calories d'après Favre (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVII, p. 649), de 4147 calories d'après Moutier (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXIX, p. 1242).

Le premier nombre a été obtenu par l'expérience, en faisant fonctionner alternativement dans un voltamètre un couple zinc-platine et un couple zinc-palladium. Le second nombre a été établi à l'aide de considérations thermodynamiques, et en partant des valeurs trouvées par Troost et Hautefeuille pour les tensions de dissociation du palladium hydrogéné Pd^4H^2.

Suivant l'état physique du palladium, l'hydrogène occlus se dégage plus ou moins facilement; si le métal a été fondu ou forgé, il ne se dégage pas à la température ordinaire dans le vide, mais il se dégage facilement au contraire soit à 100° quand on le chauffe dans un courant de vapeur d'eau, soit à une température supérieure dans le vide, ou bien lorsque l'alliage est mis au pôle positif d'une pile; si le palladium hydrogéné provient du noir de palladium, il s'échauffe tellement au contact de l'air qu'il fait déflagration comme le coton-poudre; un fil de palladium hydrogéné chargé à fond et frotté de magnésie (afin de rendre la flamme lumineuse) brûle comme un fil de lin imprégné de cire quand on l'allume à la flamme d'une lampe (Graham, *loc. cit.*; Böttger, *Dingl. polyt. Journ.*, t. CCI, p. 80) (*Journ. für prackt. Chem.* [1], t. CVII, p. 41; *Deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 809; t. IX, p. 1795).

Lorsque le palladium hydrogéné ayant la forme de fils perd son hydrogène sous l'influence de la chaleur, il subit une légère contraction (allant quelquefois jusqu'à 15 pour 100) qui est ordinairement plus considérable que l'allongement linéaire primitif; en même temps il s'allonge légèrement dans les autres sens. Les alliages du palladium avec l'or, le platine, l'argent, qui sont cités plus loin, ne subissent pas ce retrait (Graham).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Elles peuvent être de deux sortes, en ce sens qu'elles peuvent résulter soit d'une action *directe*, et alors elles sont réductrices par désoxydation et par hydrodrogénation, soit d'une action *secondaire* en présence de l'oxygène, et alors elles peuvent donner lieu à des phénomènes d'oxydation dont le mécanisme est loin d'être connu.

Propriétés réductrices. — L'hydrogène occlus dans le palladium se combine directement dans l'obscurité au chlore et à l'iode pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodhydrique; il réduit, sans dégagement d'hydrogène, le chlorure mercurique à l'état de chlorure mercureux, les sels de peroxyde de fer à l'état de sels de protoxyde, le ferricyanure de potassium à l'état de ferrocyanure, le chlorate de potassium à l'état de chlorure, l'acide arsénieux à l'état d'arsenic. Chauffé à 250° dans une atmosphère d'oxyde azoteux Az^2O, ou à 200° dans une atmosphère d'oxyde azotique AzO, il rougit rapidement, puis transforme ces gaz en eau et en ammoniaque, en laissant du palladium qui reste inoxydé dans cette atmosphère oxydante, même à 400° (Sabatier et Senderens). Il transforme, à des températures relativement peu élevées, l'acide sulfureux en hydrogène sulfuré, l'azotate de potassium en un mélange d'azotite de potassium et d'ammoniaque, le nitrométhane en méthylamine, la

nitrobenzine en aniline, le nitrophénol en amido-phénol, le chlorure de benzoyle en un mélange d'aldéhyde benzylique et d'alcool benzylique accompagnés d'acide chlorhydrique, l'indigo bleu en indigo blanc. Les acides acétique, benzoïque, lactique, oxalique, le phénol ne sont pas réduits (Saytzeff, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. IV, p. 418; t. VI, p. 128; Gladstone et Tribe, *Chemical News*, t. XXXVII, p. 245; *Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 389; Sabatier et Senderens, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXIV, p. 1430; *Ann. Chim. et Phys.* [7], t. VII, p. 357, 383; Kolbe, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. IV, p. 418).

Propriétés oxydantes dérivées d'une action secondaire. — En présence de l'oxygène et de l'eau, le palladium hydrogéné transforme l'oxyde de carbone en acide carbonique (Baumann, Traube), l'azote en acide azoteux sous forme d'azotite d'ammonium, la benzine en phénol, le toluène en acide benzoïque; ces trois dernières transformations ne sont que partielles (Hoppe-Seyler).

Le mécanisme de ces réactions est mal connu.

D'après Traube, il se forme aux dépens de l'oxygène de l'eau et de l'hydrogène condensé dans le palladium, de l'eau oxygénée qu'il considère comme l'agent oxydant; mais, comme l'eau oxygénée seule est impuissante à effectuer cette oxydation, si ce n'est en présence du palladium ou du platine (même chauffés pour expulser tout l'hydrogène qu'ils pourraient retenir), il admet que le palladium, corps *inoxydable*, active par sa présence les propriétés oxydantes de l'oxygène et de l'eau oxygénée, ce que ne peuvent faire les substances *autoxydables* comme le fer, le zinc, etc.

D'après Hoppe-Seyler, sous l'influence de l'hydrogène condensé, la molécule de l'oxygène [O = O] se dédoublerait pour donner de l'eau et de l'oxygène *actif*, puis, peut-être par réaction secondaire, de l'eau oxygénée. Mais comme l'ozone lui-même, ni à froid, ni même à 300°, température de son dédoublement complet, est impuissant à oxyder l'oxyde de carbone, il admet qu'il faut le contact non du palladium ou du platine, mais du palladium hydrogéné.

En résumé, ces phénomènes d'oxydation s'accompliraient directement par l'oxygène dont le pouvoir oxydant serait pour ainsi dire excité par suite de son entrée dans des combinaisons actives, telles que l'ozone ou l'eau oxygénée, combinaisons provoquées par le palladium d'après Traube, par le palladium hydrogéné d'après Hoppe-Seyler. On voit que l'explication de ces phénomènes demande de nouveaux éclaircissements (Baumann, *Zeit. für physiol. Chem.*, t. V, p. 244-256; Traube, *Deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 123, 222, 659, 2421, 2325, 2854; t. XVI, p. 123, 1201-1208; t. XVIII, p. 1877; t. XXII. p. 1496; Hoppe-Seyler, *Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1551; t. XVI, p. 117; *Jahresb. für Chem.*, 1877, p. 315).

ALLIAGES DU PALLADIUM HYDROGÉNÉ.

L'influence exercée par les métaux étrangers alliés au palladium sur l'absorption de l'hydrogène est assez curieuse. Les alliages suivants ont été chauffés au rouge sombre dans l'hydrogène et refroidis dans ce gaz.

L'alliage de palladium (76,03 pour 100) et de platine (23,97 pour 100) a pour densité 12,64 ; il absorbe 702 volumes d'hydrogène ; il se dilate (cubiquement) de 8,423 pour 100.

L'alliage de palladium (75,21 pour 100) et d'or (24,79 pour 100) a pour densité 13,1 ; il absorbe 464,2 volumes d'hydrogène ; sa dilatation cubique est de 5,84 pour 100.

L'alliage de palladium et d'argent, s'il est fait dans les proportions de 5 parties du premier pour 4 du second, absorbe 20,5 volumes d'hydrogène ; s'il renferme 66 de palladium et 34 pour 100 d'argent, il a pour densité 11,45, il condense 411,37 volumes d'hydrogène et se dilate cubiquement de 4,97 pour 100.

L'alliage de palladium et de nickel à parties égales possède une densité de 11,22, et absorbe 69,76 fois son volume d'hydrogène.

L'alliage de palladium et de bismuth, ainsi que celui de palladium et de cuivre, faits à parties égales, ne condensent pas l'hydrogéne.

Le phénomène du retrait signalé aux propriétés physiques du palladium hydrogéné disparaît dans les alliages du palladium qui absorbent l'hydrogène : ceux que l'on vient de citer s'allongent; mais, quand on expulse le gaz, ils reviennent à leurs dimensions primitives. Cette propriété a servi à Graham à rectifier la densité de l'hydrogénium primitivement fixée à 1,951, et à lui donner comme valeur vraie le nombre 0,733 (Graham).

CONSTITUTION DU PALLADIUM HYDROGÉNÉ.

Rejetant sa première hypothèse d'une condensation de l'hydrogène par le palladium, phénomène pour lequel il avait créé le terme *occlusion*, Graham admit finalement que le palladium et l'hydrogène étaient combinés, et que le palladium hydrogéné était un véritable alliage. Il se basait sur ce que la densité du palladium chargé de 800 à 900 fois son volume d'hydrogène est sensiblement inférieure à celle du métal pur, que la ténacité et la conductibilité électrique sont moindres comme dans les alliages en général, et que le magnétisme diminue comme dans le cas d'une combinaison de palladium avec un métal diamagnétique. Il admit également que cet alliage était formé *à équivalents égaux* (1) et il lui donna la formule Pd^2H^2 (Pd = 106 ; H = 1,00), bien que le maximum de 982,14 volumes d'hydrogène fixés ne correspondît qu'à 0,772 d'atome d'hydrogène pour 1 atome de palladium, ainsi qu'il le fait d'ailleurs remarquer lui-même, et que le rapport donné par l'analyse fût de $Pd^2H^{1,548}$ au lieu de Pd^2H^2 donné par le calcul.

Favre confirma les vues de Graham, et adopta l'hypothèse que l'union du palladium et de l'hydrogène était un véritable phénomène de combinaison. Il démontra notamment :

1° Que le mode de condensation de l'hydrogène par le palladium n'est nullement comparable au mode de condensation des gaz par le charbon de bois ou

(1) D'après la valeur qu'il donne à Pd (Pd = 106,30), il faut entendre *à atomes égaux*.

de l'hydrogène par le noir de platine, condensation qui ressemble à une sorte de phénomène de capillarité; car, lors des absorptions fractionnées de divers gaz par le charbon ou de l'hydrogène par le noir de platine, la fixation successive de poids égaux d'un gaz donné correspond à des effets thermiques de plus n plus faibles;

2° Que la fixation de l'hydrogène par le palladium est telle, au contraire, qu'à des poids égaux d'hydrogène combinés successivement au métal correspondent constamment des dégagements de quantités de chaleur égales, de sorte que cet hydrogène semble se répartir d'une manière uniforme dans toute la masse du métal pour constituer un véritable alliage défini;

3° Que la quantité totale de chaleur due à la formation de l'alliage du palladium avec l'hydrogène au maximum de saturation est de 9000 calories environ.

Dewar (*loc. cit.*) proposa ultérieurement la formule approchée Pd^3H^2 pour le palladium chargé d'hydrogène à saturation comme celui de Graham.

Troost et Hautefeuille, en observant la valeur des tensions que prend l'hydrogène lorsqu'il se dégage du palladium hydrogéné chauffé à des températures différentes, ont montré que la constitution de ce corps n'était pas aussi simple qu'on le supposait avant eux (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 686, 968; *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. II, p. 279).

Ils sont partis de l'hypothèse suivante : s'il y a combinaison entre le palladium et l'hydrogène, la tension de l'hydrogène devra être invariable pour une même température, quelle que soit la quantité de produit non décomposée; si au contraire c'est une simple dissolution d'hydrogène dans le palladium, la tension de cet hydrogène sera variable avec l'état de saturation de la matière.

Le palladium saturé d'hydrogène par électrolyse était introduit dans un tube de verre communiquant d'une part avec un manomètre, d'autre part avec une trompe à mercure permettant de faire le vide au début, et d'expulser ensuite dans le cours de l'expérience des volumes déterminés du gaz.

Que l'on opère dans le voisinage de 100° ou de 180°; que l'on emploie le palladium sous forme de mousse, de lingot fondu ou forgé, de fil ou de lames; que l'on charge le métal par la pile ou par un séjour prolongé dans le gaz hydrogène, les résultats généraux sont les mêmes; il n'y a de différences que dans le temps plus ou moins long que l'on met à atteindre la tension limite. Voici les conclusions de ces savants :

1° Tant que le volume de l'hydrogène fixé est supérieur à 600 fois le volume du palladium, la pression décroît très rapidement à chaque soustraction de gaz, ce qui est le caractère d'une dissolution.

2° La pression devient constante, ce qui est le caractère d'une combinaison, dès qu'il n'y a plus que 600 volumes de gaz, volume qui correspond à un atome d'hydrogène pour deux atomes de palladium. A partir de ce moment, le palladium hydrogéné se comporte comme une combinaison définie susceptible de subir une dissociation dont la tension ne dépend que de la température.

3° Cette tension, très faible à la température ordinaire, croît d'abord très lentement, devient égale à la pression ordinaire vers 130°-140°, puis, à partir

de ce point, augmente très rapidement pour de très faibles variations de température. Il en résulte que ce composé ne peut pas se produire au-dessus de 130°, à moins que l'on n'emploie de l'hydrogène comprimé; la température la plus favorable à sa production est celle de l'eau bouillante, température à laquelle la tension de dissociation est inférieure au tiers de la pression atmosphérique.

Voici quelques nombres choisis parmi ceux qui sont cités dans les mémoires de Troost et Hautefeuille :

Température.	Tension de dissociation.		Température.	Tension de dissociation	
—	—		—	—	
20°	10	millimètres.	100°	232	millimètres.
30°	16	—	110°	336	—
50°	36	—	130°	624	—
70°	65	—	150°	1104	—
90°	160	—	170°	1840	—

En résumé, ces expériences établissent que le palladium forme avec l'hydrogène une combinaison définie Pd^2H ou Pd^4H^2, et que celle-ci peut dissoudre du gaz hydrogène en proportions variables avec son état physique; cette circonstance explique pourquoi Graham avait observé des résultats différents, suivant qu'il employait du palladium sous forme de lames ou sous forme d'éponge.

D'après Dewar, les 852 volumes d'hydrogène absorbés par le palladium divisé représenteraient une combinaison Pd^3H^2.

Depuis les remarquables travaux de Troost et Hautefeuille, qui avaient donné de cette question si compliquée une solution à la fois simple et précise, un certain nombre de recherches ont été faites, au point de vue physique, sur l'absorption de l'hydrogène par le palladium et sur la dissociation du palladium hydrogéné. Nous citerons par exemple les travaux de Thoma (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 184), ceux de Krakau (*Zeit. für anorg. Chem.*, t. III, p. 380; t. VIII, p. 395; *Zeit. für physik. Chem.*, t. XVII, p. 689) et enfin ceux de Bakhuis Roozeboom et de Hoitsema (*Arch. néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, t. XXX, p. 44; *Zeit. für physik. Chem.*, t. XVII, p. 1).

Dans ce dernier travail très étendu, Hoitsema, en s'appuyant sur la *règle des phases de Willard Gibbs*, a étudié les variations de la tension de dissociation du palladium hydrogéné, à température constante, en fonction de la quantité de gaz occlus, et est arrivé à contester l'existence d'une combinaison chimique définie entre le palladium et l'hydrogène. Voici textuellement les principales conclusions de son travail :

« 1° La courbe des tensions est composée entre 0° et 190° de deux parties fortement ascendantes réunies par une partie moyenne peu inclinée, qui est même à peu près horizontale aux basses températures; l'étendue de cette partie diminue considérablement à des températures plus élevées. Les trois parties passent insensiblement de l'une à l'autre à toutes les températures, et

offrent des différences plus ou moins considérables suivant la nature du palladium employé (feuille, éponge, mousse).

« 2° Ces résultats sont en désaccord avec l'hypothèse d'une combinaison chimique quelconque. Ils s'accordent provisoirement avec celle de la formation de deux solutions solides non miscibles.

« 3° Ils donnent, dans l'ensemble, l'impression d'une absorption continue, qui toutefois se distingue d'autres phénomènes connus de même nature, par la forme particulière de la courbe des tensions.

« 4° On pourrait expliquer cette particularité en admettant des phénomènes semblables aux phénomènes critiques chez l'hydrogène condensé dans le palladium, et cela à des températures de beaucoup supérieures à la température critique de l'hydrogène liquide.

« 5° En faisant usage de la loi de Van't Hoff relative aux solutions solides, on peut conclure que l'hydrogène se dissout à l'état de H sous faible tension, et à l'état de H^2 sous tension considérable. Ceci ne s'applique toutefois qu'aux faibles concentrations. »

La constitution du palladium hydrogéné n'est donc pas, comme on le voit, établie d'une façon définitive.

HYDROGÉNIUM.

Les changements apportés aux propriétés physiques du palladium par sa combinaison avec l'hydrogène, l'énergie des propriétes réductrices du palladium hydrogéné, ont fait naître l'hypothèse que l'hydrogène était contenu dans cette combinaison sous une forme spéciale : celle-ci a reçu de Graham le nom d'*Hydrogénium*. Plusieurs des propriétés de cet hydrogénium ont été étudiées, savoir : la densité, le volume atomique, la chaleur atomique et le magnétisme.

Densité. — On mesure l'allongement linéaire d'un fil de palladium chargé d'hydrogène par la pile et l'on en déduit la dilatation cubique, en admettant que l'expansion soit égale dans tous les sens et que les deux métaux soient unis sans changement de volume, ainsi que Matthiessen l'a observé pour les alliages en général; on connaît les poids et les volumes primitifs du palladium et ceux de l'hydrogène fixé puis mis en liberté, ainsi que le poids, le volume et la densité du palladium hydrogéné. En divisant le poids de l'hydrogène dégagé par le volume qu'il occupe dans l'alliage, on trouve que la densité de l'hydrogénium est comprise entre 1,708 et 1,977, et qu'elle ne paraît pas sensiblement influencée par la quantité d'hydrogène occlus : ainsi, pour 462 volumes elle vaut 1,930, et pour 936 volumes 1,708 (Graham).

Mais Graham reconnut bientôt qu'il y avait une cause d'erreur grave dans ces déterminations, car le fil ne reprenait pas sa longueur initiale en abandonnant l'hydrogène ; des expériences successives n'arrivaient pas à donner des dilatations égales ou comparables ; elles finissaient par altérer profondément la structure du métal et lui faisaient perdre la propriété d'absorber l'hydrogène.

Il constata alors que certains alliages de palladium avaient, comme ce métal, la propriété d'occlure l'hydrogène, mais qu'après l'expulsion de celui-ci l'alliage revenait régulièrement après chaque expérience à sa longueur primitive.

Il recommença ses mesures sur des alliages du palladium avec le platine, avec l'or, avec l'argent qui ne subissent pas de retrait, et il a obtenu des résultats qui offrent une assez grande uniformité; ainsi la densité de l'hydrogénium

en combinaison avec le	palladium et le platine	oscille entre	0,740 et 0,754.
—	palladium et l'or	—	0,711 et 0,715.
—	palladium et l'argent	—	0,727 et 0,742.

La moyenne de ces déterminations est égale à 0,733; mais Graham, supposant que l'hydrogénium subit une certaine condensation en se combinant, admit, tout en donnant ce chiffre moyen pour la densité de l'hydrogénium, que le chiffre le plus faible (0,711) lui semblait se rapprocher le plus de la vérité.

Ce procédé, bien que détourné, a été employé par Graham seulement parce que son alliage saturé dégageait constamment de l'hydrogène à la température ordinaire et ne se prêtait pas à l'emploi d'une méthode plus précise. Troost et Hautefeuille, ayant obtenu le composé défini Pd^2H (ou Pd^4H^2) qui n'abandonne pas d'hydrogène à la température ordinaire, ont pris sa densité par des méthodes physiques rigoureuses. La densité du palladium hydrogéné ainsi déterminée est égale à 11,6, celle du métal fondu qui a servi à le préparer étant 12,0; en admettant, comme on l'a fait plus haut, que les éléments s'unissent sans contraction, on en déduit que la densité de l'hydrogène combiné au palladium est égale à 0,620. La densité de l'hydrogène combiné au sodium a été trouvée par ces savants égale à 0,630. Ces nombres sont très voisins et leur moyenne est égale à 0,625; obtenus en partant d'alliages formés par des métaux aussi différents par leur densité, leur poids atomique et l'ensemble de leurs propriétés, ils tendraient à faire admettre que c'est bien celle de l'hydrogène envisagé comme métal lorsqu'il entre dans une combinaison métallique.

A peu près à la même époque, Dewar (*Philos. Magazine*, t. XLIV, p. 400; t. XLVII, p. 334-342; *Edinburg roy. Soc. Proc.*, t. VIII, p. 51), en prenant la densité du palladium chargé de quantités croissantes d'hydrogène, a déduit par le calcul la densité de l'hydrogénium. Les nombres qu'il a obtenus sont très différents de ceux de Graham, et sont compris entre 0,608 et 0,638; leur moyenne (0,623) se confond avec celle (0,625) qui a été obtenue par Troost et Hautefeuille et vient en confirmer la valeur.

Volume atomique. — En supposant que le palladium garde son propre volume dans la combinaison, on obtient le volume atomique de l'hydrogénium par le calcul suivant :

$$Pd^2H = 214{,}60 \ldots\ldots\ \frac{214{,}60}{11{,}06} = 19{,}40 \ (\textit{volume atomique de } Pd^2H).$$

$$Pd^2 = 213{,}60 \ldots\ldots\ \frac{213{,}60}{12{,}00} = 17{,}80 \ (\textit{volume atomique de } Pd^2).$$

$$19{,}40 - 17{,}80 \ldots\ldots = 1{,}60 \ (\textit{volume atomique de } H).$$

$$\text{Densité déduite} \ldots\ldots = 0{,}62.$$

Le nombre (1,60) trouvé pour le volume atomique de l'hydrogène combiné au palladium dans le palladium hydrogéné peut être considéré comme identique avec celui (1,59) de l'hydrogène combiné au sodium dans le sodium hydrogéné (Troost et Hautefeuille, *loc. cit.*).

Chaleur atomique. — Elle a été déterminée par les procédés calorimétriques ordinaires en employant du palladium très poreux, qui avait été chargé d'hydrogène à 100° et en renfermait 710 volumes; préparé dans ces conditions, l'alliage qui a été pesé dans un tube rempli d'hydrogène, ne perd pas d'hydrogène quand on le plonge dans l'eau du calorimètre; cet hydrogène est chassé en chauffant l'alliage dans un courant d'acide carbonique, et il est recueilli dans des éprouvettes où on le mesure après avoir absorbé l'acide carbonique par la potasse. On a trouvé pour la valeur de cette chaleur atomique le nombre 5,90; ce nombre est très voisin de ceux qui ont été trouvés pour la chaleur atomique de l'argent (6,16) et pour celle du cuivre (6,02), ainsi que pour la valeur moyenne de la chaleur atomique, laquelle oscille entre 5,87 (aluminium) et 6,87 (iode) (Bekétoff, *Bull. Soc. chim.* [2], t. XXXI, p. 197).

Magnétisme. — Le palladium est faiblement magnétique et l'hydrogène est diamagnétique : on devait donc s'attendre à voir le palladium chargé d'hydrogène doué de propriétés magnétiques plus faibles encore que le palladium lui-même. Graham avait observé le contraire et Wiedemann avait attribué cette anomalie à des impuretés contenues dans le palladium employé par Graham. Blondlot a répété ces expériences; il en a conclu que le palladium hydrogéné est moins magnétique que le palladium et que, par conséquent, l'hydrogénium est doué de propriétés diamagnétiques très énergiques comme l'hydrogène lui-même (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXV, p. 68).

On a longtemps et beaucoup discuté pour expliquer l'action hydrogénante du palladium hydrogéné et pour savoir à quoi attribuer l'intensité de ces propriétés réductrices. L'hydrogène occlus dans le palladium s'y trouve-t-il dans un état allotropique spécial? L'hydrogénium constitue-t-il la forme active de l'hydrogène comme l'ozone constitue la forme active de l'oxygène? L'alliage de palladium et d'hydrogène se comporterait-il comme un hydrure instable facilement dissociable et doué par conséquent de propriétés réductrices énergiques?

D'après Troost et Hautefeuille, le palladium hydrogéné tel que le préparait Graham renferme de l'hydrogène qui se compose de deux parties : 1° de l'hydrogène combiné pour former l'hydrure Pd^4H^2; si l'hydrogène y prend l'état solide, c'est au même titre que l'oxygène dans l'oxyde de cuivre par exemple, et cet hydrure, type d'une série dont les termes connus sont Pd^4H^2, K^4H^2, Na^4H^2, peut parfaitement jouir de propriétés spécifiques particulières, au même titre que l'hydrure de cuivre Cu^2H^2 de Würtz, ou que l'hydrure de fer Fe^2H^2 de Wanklyn; 2° de l'hydrogène condensé dans l'alliage défini; or cet hydrogène se comporte comme celui que condensent les métaux précipités : le platine par exemple forme de ces sortes d'hydrures instables ou facilement dissociables.

Mais, si l'on a isolé et défini l'ozone, on n'en a pas fait de même pour

l'hydrogénium; par conséquent, l'assimilation de l'hydrogénium à l'ozone est une généralisation purement hypothétique, et les propriétés que l'on a attribuées à cet hydrogénium ne reposent que sur des preuves indirectes.

Les questions que nous venons de soulever ne sont donc pas encore définitivement résolues.

II. — HYDRURE DE PALLADIUM.

Wurtz ayant découvert un hydrure de cuivre Cu^2H^2 fourni par la réaction de l'acide hypophosphoreux sur le sulfate de cuivre, et Wanklyn un hydrure de fer résultant de la réaction de l'iodure ferreux sur le zinc-éthyle, il était logique de chercher si le palladium, dont l'affinité pour l'hydrogène est si grande puisqu'il s'y combine directement, ne pourrait aussi former par voie chimique un hydrure analogue. Les essais tentés dans cette voie n'ont pas donné de résultats conformes aux prévisions théoriques.

Graham (*Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XIV, p. 322) et Wurtz (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 111) ont fait réagir l'acide hypophosphoreux, le premier sur le sulfate palladeux, le second sur le chlorure palladeux : ils ont obtenu un précipité noir, colloïdal, très difficile à recueillir, car il passait à travers tous les filtres, et très instable, car il se décomposait à 0° en dégageant une grande quantité d'hydrogène. Le résidu final était un corps pulvérulent, noir, amorphe, qui non seulement ne renfermait pas d'hydrogène, mais qui de plus était incapable d'en condenser dans aucune condition : ce n'était donc ni un hydrure, ni un métal; sa constitution était inconnue.

Engel a répété cette expérience à deux reprises. D'abord il a observé que ce précipité noir retient de l'hydrogène, et qu'il le perd soit quand on le fait bouillir avec de l'eau dans laquelle passe un courant d'acide carbonique, soit lorsqu'on le chauffe au rouge naissant dans un courant de ce gaz; mais il en renferme 10 à 12 fois moins que le composé Pd^4H^2. Il perd son activité si on le chauffe au rouge vif; mais, si on l'a porté seulement à 100°, il reprend de l'hydrogène quand on le remet en présence d'acide hypophosphoreux. Il réagit sur l'acide hypophosphoreux et le transforme entièrement en acide phosphoreux sans trace d'acide phosphorique, et la quantité d'hydrogène qui se dégage est presque théoriquement celle qui correspond à la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux. Engel explique ainsi le mécanisme de la réaction :

1° Cet hydrure s'empare de l'hydrogène de l'acide hypophosphoreux et l'abandonne aussitôt; 2° le résidu de l'acide hypophosphoreux complète sa molécule en décomposant l'eau, formant de l'acide phosphoreux, et donnant un nouveau dégagement d'hydrogène. Une lame de palladium hydrogéné préparée par le procédé de Graham ne détermine aucun phénomène analogue (Engel, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 786).

Plus tard, Engel a observé que le corps ainsi précipité (métal ou hydrure) pouvait oxyder une quantité illimitée d'hypophosphite de baryum, lequel se transforme ainsi en phosphite avec dégagement d'hydrogène, et qu'il décomposait à froid l'hypophosphite de cuivre encore avec un dégagement d'hydrogène, mais alors en donnant de l'acide hypophosphoreux en même temps qu'un dépôt qui est du cuivre métallique et non de l'hydrure de cuivre. Le palladium provoque donc à la fois une oxydation et une réduction.

$$(PhO^2H^2)^2Cu + 2H^2O = H^2 + 2(PhO^3H^3) + Cu.$$

Le palladium ainsi précipité, étant additionné d'acide hypophosphoreux, réduit à froid, avec dégagement d'hydrogène, non seulement les sels de cuivre, mais encore ceux de bismuth et ceux d'antimoine ; la précipitation est complète (Engel, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 518).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LES MÉTAUX.

ALLIAGES DU PALLADIUM.

PALLADIUM ET ANTIMOINE.

En fondant ensemble 40 parties d'antimoine et 1 partie de palladium, puis soumettant la matière fondue à des traitements successifs à l'acide acétique et à l'acide azotique, Rœssler a obtenu une poudre cristalline, insoluble dans les acides qu'il représente par la formule $PdSb^2$ (*Zeit. für anorg. Chem.*, t. IX, p. 69).

PALLADIUM ET ARGENT.

La combinaison s'effectue sans ignition (Fischer).

L'alliage fait à parties égales est grisâtre, plus dur que l'argent, plus mou que le fer doux ; densité = 11,29 (Chénevix).

L'alliage à 55,6 de palladium et 44,4 pour 100 d'argent absorbe au rouge sombre 20,50 fois son volume d'hydrogène. L'alliage à 66 de palladium et 34 pour 100 d'argent en absorbe 411,37 fois son volume et se dilate de 4,97 pour 100; densité = 11,45 (Graham, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1511).

Les dentistes se servent quelquefois pour le plombage des dents d'un alliage formé de 90 de palladium et de 10 pour 100 d'argent qu'ils emploient sous forme d'amalgame.

PALLADIUM ET BARYUM.

Le palladium se combine au baryum à la température de la flamme du chalumeau oxyhydrique. Cet alliage est d'un blanc d'argent ; il est très altérable et se recouvre au bout de vingt-quatre heures d'un enduit d'oxyde (Clarke, *Ann. de Gilbert*, t. LXII, p. 337).

PALLADIUM ET BISMUTH.

Parties égales des deux métaux se combinent au rouge et donnent un alliage bleuâtre, cassant, aussi dur que l'acier ; densité = 12,587 (Chénevix). Il n'absorbe pas l'hydrogène (Graham).

En fondant ensemble 20 parties de bismuth avec 1 partie de palladium, puis traitant le culot métallique par l'acide azotique étendu et froid afin d'enlever l'excès de bismuth, Rœssler a abtenu un alliage pulvérulent, cristallin, ayant pour formule $PdBi^2$ (*Zeit. für anorg. Chem.*, t. IX, p. 70).

PALLADIUM ET CUIVRE.

Les deux métaux se combinent sans dégagement de chaleur bien marqué.

1 partie de palladium et 6 parties de cuivre donnent un alliage ductile, malléable, n'absorbant pas l'hydrogène (Graham) ; 1 partie de palladium et 4 parties de cuivre donnent un alliage ductile (Cock). Parties égales des deux métaux donnent un alliage jaune brun, cassant, plus dur que le fer doux, susceptible de prendre un beau poli, facile à fondre et à travailler ; sa densité est égale à 10,392 (Chénevix, Clarke) ; il ne condense pas d'hydrogène (Graham).

PALLADIUM ET ÉTAIN.

La combinaison des deux métaux s'effectue avec dégagement de chaleur et de lumière lorsqu'on les chauffe légèrement ensemble.

L'alliage fait à parties égales est gris blanc, cassant ; densité = 8,175 (Chénevix, *loc. cit.*).

Alliage Pd^3Sn^2.

En fondant le palladium avec six fois son poids d'étain, chauffant quelques instants au rouge, et, après refroidissement traitant par l'acide chlorhydrique concentré et froid, on obtient comme résidu des lamelles fines et brillantes : c'est une combinaison qui renferme 57,40 de palladium et 42,60 pour 100

d'étain, et qui répond à la formule Pd^3Sn^2 (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 414).

	Calculé.		H. Sainte-Claire Deville et Debray.
3 Pd	318,00	57,53	57,40
2 Sn	234,70	42,47	42,60
Pd^3Sn^2	552,70	100,00	100,00

PALLADIUM ET FER.

Les alliages de palladium et de fer sont cassants.

L'alliage formé de 1 partie de palladium pour 100 parties d'acier donne des outils dont le tranchant est parfait (Faraday et Stodart, *Quart. Journ. Sci.*, t. IX, p. 319-330).

Boussingault attribue cette propriété au carbone ou au silicium qui ont été introduits dans l'alliage par une sorte d'aciérage (*Voir* p. 86).

PALLADIUM ET MERCURE.

L'amalgame de palladium se forme directement, mais plus facilement à chaud qu'à froid.

On obtient un amalgame blanc par l'action prolongée du mercure employé en excès sur une dissolution aqueuse d'un sel de palladium (Wollaston). Si le sel de palladium prédomine, on obtient une poudre grise renfermant Pd^2Hg dont on ne peut chasser tout le mercure au rouge blanc (Berzelius). D'après Th. Wilm également, il serait impossible d'avoir du palladium pur par ce procédé, celui-ci conservant toujours des traces de mercure à quelque température qu'on le chauffe.

PALLADIUM ET NICKEL.

L'alliage des deux métaux se fait au chalumeau ; il est très brillant et très ductile (Clarke, *Ann. de Gilbert*, t. LXII, p. 359). L'alliage formé de parties égales de palladium et de nickel a une densité de 11,22 et absorbe, quand on l'emploie comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau, 69,76 fois son volume d'hydrogène (Graham, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1511).

PALLADIUM ET OR.

Les deux métaux se combinent sans dégagement de lumière (Fischer).

En unissant parties égales de palladium et d'or, on obtient un alliage plus dur que le fer doux, moins ductile que chacun de ses composants; sa cassure est grenue; sa densité est de 11,079 (Chénevix).

L'alliage formé de 1 partie de palladium et de 4 parties d'or est blanchâtre, dur et ductile (Cock); celui qui renferme 1 partie de palladium pour 6 parties d'or est blanc (Wollaston). La combinaison renfermant 75,21 de palladium et 24,79 pour 100 d'or a pour densité 13,1; elle absorbe 464,20 fois son volume d'hydrogène au pôle négatif et se dilate de 5,84 pour 100 (Graham).

Le palladium et le platine sont les deux seuls métaux du groupe du platine qui n'empêchent point la surfusion et par suite le phénomène de l'éclair dans les essais d'or effectués à la coupelle. Cette différence s'explique par ce fait que l'or et l'argent s'alliant facilement au palladium et au platine, le produit de la fusion est un alliage homogène et liquide; le phénomène de la surfusion n'offre rien d'extraordinaire. Au contraire, les autres métaux : iridium, rhodium, ruthénium, osmium, qui s'allient difficilement à l'or et à l'argent, se trouvent à l'état de particules en suspension dans le globule fondu; ils s'opposent à la surfusion et par suite à la manifestation du phénomène de l'éclair (Riemsdik, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XX, p. 72).

On trouve dans la nature quelques autres alliages natifs de palladium et d'or qui semblent correspondre à des formules assez simples : ils ont été décrits plus haut (Voir *État naturel du palladium*, p. 3).

PALLADIUM, OR ET ARGENT.

L'*Oro pudre* (or sale), trouvé dans la capitainerie de Porpez (Amérique du Sud), est en grains anguleux, couleur d'or terni, fusible au chalumeau sans colorer le borax, et devenant malléable par le refroidissement. Berzelius y a trouvé 9,85 de palladium, 85,98 d'or et 4,47 pour 100 d'argent (*Poggend. Ann.*, t. XXXV, p. 514).

PALLADIUM ET PLATINE.

L'alliage renfermant 76,03 de palladium et 23,97 pour 100 de platine a pour densité 12,64; il absorbe au pôle négatif 702 fois son volume d'hydrogène en se dilatant de 8,423 pour 100 (Graham).

Parties égales des deux métaux se combinent un peu au-dessous du point de fusion du palladium; on obtient ainsi un alliage grisâtre de la dureté du fer doux, moins ductile que l'alliage de palladium et d'or; densité = 15,141 (Chénevix).

D'après Brunner (*Poggend. Ann.*, t. CXXII, p. 153), l'hydrogène précipiterait à la longue d'une dissolution renfermant parties égales de palladium et de platine en combinaison saline, les deux métaux en partie libres, en partie combinés (?).

PALLADIUM ET PLOMB.

La combinaison des deux métaux s'effectue à l'état de fusion avec ignition ; l'alliage est gris, dur, cassant ; sa texture est fine ; sa densité est de 12,00 (Fischer, Chénevix).

Alliage Pd^3Pb.

En fondant parties égales des deux métaux, on obtient un alliage qui, solidifié, est gris et cassant. Il est très altérable : maintenu pendant plusieurs semaines au milieu d'une atmosphère humide saturée de vapeurs d'acide acétique, dans laquelle on fait arriver un courant intermittent d'acide carbonique, il se désagrège ; si l'on traite la matière pulvérulente par l'acide acétique faible, puis par l'eau, il reste un alliage défini ressemblant à une poudre cristalline grise et répondant à la formule Pd^3Pb. Il est difficilement fusible ; sa densité est de 11,25 ; il n'absorbe pas d'hydrogène au pôle négatif d'un voltamètre (Bauer, *Deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 451).

	Calculé.		Bauer.
3 Pd	318,00	60,41	60,64
Pb	206,40	39,59	39,36
Pd^3Pb	524,40	100,00	100,00

PALLADIUM ET ZINC.

Les deux métaux chauffés ensemble donnent, avec dégagement de chaleur et de lumière, un alliage cassant (Fischer). Ce n'est pas un véritable alliage formé d'un corps défini dissous dans un excès de l'un des composants, comme cela a lieu pour l'étain ; c'est une simple dissolution du palladium dans le zinc, car, après avoir épuisé sur ce mélange l'action de l'acide chlorhydrique étendu et froid, on dissout tout le zinc et l'on ne retrouve que du palladium (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

ALLIAGES DIVERS.

La chaleur spécifique du palladium ne change pas lorsqu'il entre dans un alliage.

Un alliage formé dans les proportions de 12 de palladium et de 88 pour 100 de platine a été étudié au point de vue physique par Pionchon (*Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XI, p. 69). Sa densité était égale à 19,7. Les chaleurs spécifiques entre 0° et 1550° peuvent se calculer en considérant cet alliage comme un mélange de 12,24 parties de palladium et de 87,76 parties de platine.

Les alliages de palladium sont la plupart sans application à cause de la

difficulté qu'on éprouve à les travailler. Les dentistes emploient l'amalgame de palladium ou les amalgames formés soit avec l'alliage de palladium et d'argent, soit avec l'alliage de palladium et de cuivre. Pur ou allié à un peu d'or, il sert à la fabrication de cercles divisés pour les instruments d'astronomie ; l'argent à cause de sa blancheur serait plus propre que tout autre métal à cet usage, mais il est facilement terni par les exhalaisons sulfureuses de l'air et devient rapidement jaune, puis noir, tandis que le palladium possède le même éclat que lui, sans subir ce genre d'altération. Le cercle mural de l'Observatoire de Greenwich est en palladium pur; celui de Paris contient un peu d'or.

On a proposé, pour remplacer l'acier dans la fabrication des rouages et des ressorts de chronomètres, un certain nombre d'alliages à base de palladium qui ne s'oxydent pas et qui ne subissent pas l'aimantation par influence.

En voici deux exemples :

I.	Palladium..................	de 30,00 à 40,00 °/o.
	Platine......................	de 0,10 à 5,00 °/o.
	Rhodium....................	de 0,10 à 5,00 °/o.
	Or..........................	de 30,00 à 40,00 °/o.
	Argent......................	de 0,10 à 5,00 °/o.
	Cuivre......................	de 10,00 à 20,00 °/o.
	Manganèse.................	de 0,10 à 5,00 °/o.

On fond d'abord le cuivre et le manganèse, puis on ajoute les autres métaux et l'on chauffe jusqu'à fusion (Ostermann et Lacroix, brevet anglais, *Bull. Soc. chim.* [3], t. II, p. 592).

	I	II	III	IV	
II. Palladium.	60,00 à 75,00	50,00 à 75,00	65,00 à 75,00	45,00 à 50,00	°/o
Platine..	—	—	0,50 à 2,00	2,00 à 5,00	°/o
Or......	—	—	1,00 à 2,50	2,00 à 5,00	°/o
Argent..	—	—	3,00 à 10,00	20,00 à 25,00	°/o
Cuivre...	15,00 à 25,00	20,00 à 30,00	15,00 à 25,00	15,00 à 25,00	°/o
Nickel...	—	—	1,00 à 5,00	2,00 à 5,00	°/o
Fer......	1,00 à 5,00	5,00 à 20,00	—	—	°/o
Acier....	—	—	1,00 à 5,00	2,00 à 5,00	°/o

(Paillard, *Deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 179, R. — Houston, *Jahresbericht für Chem.*, 1888, p. 2659.)

Les auteurs ne donnent pour ces alliages I et II que les nombres extrêmes entre lesquels sont comprises les proportions des métaux qu'ils font entrer dans leur composition.

Le laboratoire de chimie de l'École normale supérieure possède deux médailles en palladium hydrogéné frappées au millésime de 1869 à l'effigie de la reine Victoria (1).

(1) En 1896, on a observé que ces médailles, qui avaient été conservées dans des écrins, ne renfermaient plus d'hydrogène.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE FLUOR.

FLUORURE PALLADEUX.

$PdFl^2$.

Le fluor attaque le palladium au rouge sombre; il se forme un fluorure cristallisé de couleur foncée qui est très volatil : celui-ci se décompose au rouge vif en laissant le métal comme résidu (Moissan, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XXXI, p. 249).

Lorsqu'on verse de l'acide fluorhydrique dans une dissolution concentrée d'azotate palladeux, il se forme un précipité brun qui se dépose difficilement : Berzelius suppose, par analogie, que c'est un fluorure $PdFl^2$ correspondant au chlorure $PdCl^2$. Traité par un excès d'ammoniaque, il se dissout en donnant un fluorure de palladoammonium. Il forme des sels doubles avec le fluorure de potassium et le fluorure de sodium.

Le **fluopalladite de potassium** se prépare en précipitant par le fluorure de potassium la dissolution de l'azotate palladeux : c'est un précipité jaune blanchâtre, difficilement soluble dans l'eau.

Le **fluopalladite de sodium** se prépare comme le précédent, auquel il ressemble par ses propriétés.
(Berzelius.)

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE CHLORE.

Le chlorure palladeux $PdCl^2$ est seul connu à l'état de liberté. L'existence du sous-chlorure PdCl est peu probable. On a pris à tort pour une combinaison ammoniacale du sesquichlorure $PdCl^3$ un dérivé du palladodiammonium. Le chlorure palladique $PdCl^4$ n'est connu que dans ses chlorures doubles.

SOUS-CHLORURE DE PALLADIUM.

1. Le chlorure palladeux préparé par voie sèche fournit, quand on le redistille au rouge sombre dans un courant de chlore, une matière brune, amorphe, déliquescente, dont la composition répond à celle qu'aurait un mélange de

chlorure palladeux $PdCl^2$ et de sous-chlorure PdCl (Keiser et Breed, *Americ. chemic. Journ.*, t. XVI, p. 20).

2. Le chlorure palladeux anhydre soumis à l'action de la chaleur fond au rouge sombre, et perd à cette température la moitié du chlore qu'il renferme; la perte augmente avec l'élévation de température (Kane, *Philos. Transact.* (1842), I, p. 275).

Ainsi préparé, il se présente sous forme d'une masse rouge brun foncé, cristalline, donnant une poudre jaune. Exposé à l'air humide, il tombe en déliquescence : le liquide laisse déposer du palladium et renferme en dissolution du chlorure palladeux dont on peut vérifier les propriétés. Une grande quantité d'eau rend la décomposition immédiate (Kane); il se forme probablement ainsi un oxychlorure.

En résumé, son existence est fort problématique, car il se comporte comme un mélange de chlorure palladeux et de produits divers résultant de la décomposition de ce chlorure.

CHLORURE PALLADEUX.

Le chlorure palladeux existe anhydre : $PdCl^2$, et hydraté : $PdCl^2,2H^2O$.

I. — CHLORURE PALLADEUX ANHYDRE.

$PdCl^2$.

PRÉPARATION.

1. On évapore à siccité la dissolution du chlorure palladeux hydraté, puis on dessèche le résidu à température aussi peu élevée que possible (Berzelius).

2. On fait passer un courant de chlore sur le sulfure palladeux légèrement chauffé (Fellenberg).

3. On chauffe au rouge sombre, dans un courant de chlore pur et sec, de la mousse de palladium; la combinaison s'effectue rapidement à cette température, et tout le métal est converti en produits volatils; on sépare les cristaux bruns qui se sont sublimés dans les parties froides du tube (Keiser et Breed, *Americ. chemic. Journ.*, t. XVI, p. 20).

PROPRIÉTÉS.

Préparé par le procédé de Berzelius, il se présente sous forme d'un corps noir brunâtre, fusible sans décomposition à basse température si on le fond dans un vase de porcelaine; si l'on emploie un vase de platine, il noircit par suite de la formation de chlorure de platine et de palladium métallique; il abandonne au

rouge naissant la moitié de son chlore et au rouge vif la totalité (Kane, Berzelius). Le procédé de Fellenberg le donne sous forme de sublimé rouge rose qui se dépose dans les parties froides de l'appareil; le résidu cristallin grenat foncé qui reste dans les parties plus chaudes du tube semble être un sous-chlorure (Fellenberg). Keiser et Breed le décrivent comme un corps cristallisé, brunâtre, déliquescent.

Il est soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on le chauffe au rouge sombre dans un courant de chlore, une partie se décompose et donne un corps qui possède la composition d'un sous-chlorure; il est très facilement réductible par l'hydrogène.

D'après ce que nous savons de la difficulté que l'on éprouve à dessécher sans perte d'acide chlorhydrique un corps beaucoup plus stable, le chloropalladite de potassium, ainsi qu'à préparer, par l'action du chlore sur les métaux ou leurs sulfures, les chlorures peu stables à haute température, il reste quelques incertitudes sur la pureté du chlorure palladeux anhydre préparé par ces procédés.

	Calculé.		Fellenberg (moyenne).	Keiser et Breed.
Pd	106,00	59,98	60,20	»
2Cl	71,74	40,02	39,80	39,98
$PdCl^2$	176,74	100,00	100,00	

II. — CHLORURE PALLADEUX HYDRATÉ.

$PdCl^2,2H^2O$.

PRÉPARATION.

1. On dissout le palladium dans l'acide chlorhydrique sous l'influence d'une légère élévation de température et en présence d'un courant de chlore; on évapore la dissolution à froid dans un exsiccateur renfermant de la chaux vive (Fischer).

2. On dissout le métal dans une eau régale faible en acide azotique ; on évapore en consistance sirupeuse, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe à nouveau pour chasser les produits nitreux; on évapore comme ci-dessus (Vauquelin).

PROPRIÉTÉS.

C'est une masse brune très hygrométrique, d'aspect cristallin, se présentant parfois sous forme de cristaux prismatiques rouge brun. Sous l'influence d'une

grande quantité d'eau, il subit une dissociation en acide chlorhydrique qui maintient une partie du chlorure en dissolution, et en un précipité qui paraît être un oxychlorure (Fischer). Les cristaux renferment deux molécules d'eau (Kane). Sous l'influence de l'ammoniaque il donne des palladamines.

La dissolution du chlorure palladeux est réduite par divers gaz. Des bandes de lin, de coton, de papier qui en sont imprégnées et qui sont exposées dans une atmosphère de gaz d'éclairage, d'oxyde de carbone, d'ozone, d'éthylène, de formène, prennent au bout de quelques minutes une coloration noire intense due à la présence du palladium (Böttger, *Journ. für prackt. Chem.*, t. LXXVI, p. 233; Vulpius, *Arch. für Pharm.*, t. CCXXII, p. 268; Gore, *Chemical News*, t. XLVIII, p. 295).

On a employé le chlorure palladeux pour la recherche, la séparation et le dosage de l'hydrogène ainsi que de l'oxyde de carbone.

Pour doser l'hydrogène, on introduit 100 centimètres cubes de gaz dans une pipette à absorption de Hempel, dont la partie inférieure plonge dans une solution de chlorure palladeux à 1 pour 100; l'absorption de l'hydrogène est complète en deux heures à la température de 100°. La diminution de volume donne directement le volume de l'hydrogène. On peut ainsi séparer ce gaz de l'azote (Merget, *loc. cit.*; Russel, *Deut. chem. Gesell.*, t. VI, p. 1423; Philips, *Chemical americ. Journ.*, t. XVII, p. 801; Campbell et Hart, *Chemic. americ. Journ.*, t. XVIII, p. 294). On peut ainsi déceler 1/2000° d'hydrogène dans un mélange gazeux (Philips, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. VI, p. 213).

Pour reconnaître la présence dans l'air de petites quantités d'oxyde de carbone, on fait passer l'air vicié, divisé en bulles très fines, dans une dissolution très étendue de chlorure palladeux légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (10 centimètres cubes d'une solution à 1 pour 10 000 de $PdCl^2$ et dix gouttes de HCl). L'oxyde de carbone, à la température ordinaire, se transforme en acide carbonique et le chlorure palladeux en palladium et acide chlorhydrique. Le chlorure se décolore à mesure qu'il se dépose du palladium réduit. L'emploi de ce procédé permet un dosage approximatif en comparant la coloration de cette solution avec celle d'autres solutions types d'un titre connu (Potain et Drouin, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXVI, p. 938).

Mais, dans l'application de ces deux procédés, il ne faut pas oublier que plusieurs gaz, tels que l'ozone, l'hydrogène sulfuré, le gaz d'éclairage, divers carbures d'hydrogène, le sulfure d'ammonium, précipitent à des états divers le palladium du chlorure palladeux. Ce réactif est donc insuffisant, si on l'emploie *seul*, pour caractériser l'hydrogène et l'oxyde de carbone, et les procédés ci-dessus indiqués ne peuvent servir que dans des cas particuliers (Schneider, *Rep. für analyt. Chem.*, t. I, p. 54; Fodor, *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XXII, p. 81).

C'est aussi un réactif précieux pour déceler des traces de mercure déposées sur une lame métallique ou sur les parois d'un tube de verre, et des traces de vapeurs mercurielles dans une atmosphère confinée. On applique le papier imprégné de chlorure palladeux sur la tache qu'il s'agit de caractériser, ou bien

on le suspend dans l'atmosphère incriminée : le palladium se réduisant peu à peu, le papier prend une teinte qui se fonce de plus en plus et devient finalement noire. Cette réaction, qui égale en sensibilité celle de l'azotate d'argent ammoniacal, permet de déceler des traces de mercure inappréciables par tout autre procédé (Merget, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXIII, p. 1356; *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXV, p. 121).

Le chlorure palladeux et le chloropalladite de sodium précipitent les dissolutions d'un grand nombre d'alcaloïdes. Mais ces précipités ne permettent pas de différencier ou même de doser les alcaloïdes avec autant de sûreté et d'exactitude qu'on le fait avec le chlorure platinique, en pesant le poids du platine que les chloroplatinates abandonnent par incinération. Les chloropalladites d'alcaloïdes ont d'ailleurs été peu étudiés (Planta-Reichenau, *Repert. für Pharm. von Buchner*, t. XCIV, p. 285).

	Calculé.		Kane.
Pd	106,00	49,82	48,71
2 Cl	70,74	33,25	»
$2\,H^2O$	36,00	17,93	17,56
$PdCl^2,2\,H^2O$	212,74	100,00	

Le chlorure palladeux forme, avec différents chlorures et chlorhydrates, des chlorures doubles que l'on prépare en évaporant la solution qui renferme le mélange des deux chlorures dissous.

OXYCHLORURE PALLADEUX.

Ce corps prend naissance à la longue lorsqu'on dilue fortement la dissolution du chlorure palladeux hydraté, ou lorsqu'on y ajoute une trace de potasse ou de soude.

C'est un précipité brun foncé, facilement décomposable par la chaleur, soluble dans les acides étendus avec formation de chlorure palladeux et d'un sel palladeux.

Kane lui attribue la formule suivante :

$$(PdCl^2,3\,PdO,4\,H^2O).$$

CHLORURES DOUBLES ou CHLOROPALLADITES.

CHLOROPALLADITE DE POTASSIUM.

$PdCl^2.2KCl$.

Préparation. — On l'obtient en évaporant une dissolution de chlorure palladeux avec un excès de chlorure de potassium; on purifie les cristaux en profitant de leur plus grande solubilité à chaud qu'à froid.

Il prend naissance lorsque l'on fait bouillir le chloropalladate de potassium avec une grande quantité d'eau jusqu'à ce que tout dégagement de chlore ait cessé.

Propriétés. — Prismes droits à quatre faces, rouge brun quand on les regarde dans la direction de l'axe et jaune verdâtre dans les autres directions, mais non dichroïques (Berzelius) ainsi que le prétendait Wollaston; il est isomorphe avec le sel correspondant du platine.

Il est assez soluble dans l'eau, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid; cette dissolution est rouge brun; l'alcool le précipite de la solution saturée à chaud sous forme de petits prismes brillants d'un jaune d'or; il est légèrement soluble dans l'alcool à 80 pour 100, insoluble dans l'alcool absolu. Les cristaux fondent à une douce chaleur et se prennent en masse par le refroidissement; une partie s'altère en donnant du palladium et en perdant du chlore; bien qu'ils soient anhydres, on éprouve une grande difficulté à les obtenir exempts d'eau, car ils perdent, lorsqu'on les dessèche au-dessus de 105°, une certaine quantité de chlore sous forme d'acide chlorhydrique, et au-dessous de 100° la dessiccation n'est jamais complète.

La chaleur rouge le décompose complètement en chlorure de potassium et palladium; il est très facilement réductible par l'hydrogène; la solution aqueuse est réduite à l'ébullition par l'acide sulfureux ou par l'alcool, avec formation de palladium mélangé probablement d'oxyde; l'ammoniaque employée en excès donne naissance lentement à froid, rapidement à chaud, au chlorure de palladoammonium; le chlore le transforme rapidement, même à froid, en chloropalladate de potassium.

Le chlorure cuivreux précipite de la dissolution de ce sel la totalité du palladium :

$$PdCl^2.2KCl + 2CuCl = Pd + 2CuCl^2 + 2KCl.$$

Cette réaction a été utilisée pour déterminer la chaleur de formation du chlorure palladeux et du chloropalladite de potassium (Thomsen, Joannis, *loc. cit.*). Il en est de même du cobalt qui déplace le palladium.

	Calculé.		Berzelius.
Pd	106,00	32,56	32,69
2 Cl	70,74	21,73	21,42
2 KCl	148,80	45,71	45,89
$PdCl^2.2KCl$	325,54	100,00	100,00

(Wollaston, Berzelius, Rössler.)

Déterminations cristallographiques (1):

I. Prisme quadratique : $\frac{c}{a} = 0,407$.

Forme des cristaux : m (110), $b^{1/2}$ (111).

	Calculés.	Mesurés. Nordenskiöld.	Bodewig.
$b^{1/2}\ b^{1/2}(111)(1\bar{1}1)$	Fond.	*138.40	*138.28
$b^{1/2}\ b^{1/2}(111)(11\bar{1})$	59.54	»	»
$m\ b^{1/2}\ (110)\ (111)$	119.57	119.55	120.3

(Nordenskiöld, Bodewig, *Groth. Zeit. für Kryst. und Mineral.*, t. I, p. 73.)

II. Fines aiguilles du système quadratique portant les faces du prisme et celles de l'octaèdre.

	Calculés.	Mesurés.
$m\ m$	»	90° 02′
$m\ b_1$	»	120° 25′
$b_1\ b_1$	138° 3′	137° 54′

(Joannis, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 295.)

CHLOROPALLADITE D'AMMONIUM.

$PdCl^2.2AzH^4Cl$.

On le prépare comme le chloropalladite de potassium, en ayant soin d'éviter que les liqueurs ne soient trop acides, sans quoi la cristallisation ne s'effectue pas, les deux chlorures restant dans la solution à l'état libre.

Prismes à quatre pans anhydres (Th. Wilm), vert foncé, chatoyants et possédant le brillant du bronze, solubles dans l'eau avec une coloration brun foncé, légèrement solubles dans l'alcool étendu, insolubles dans l'alcool concentré. Ils fournissent, par calcination et réduction dans l'hydrogène, du palladium cristallisé métamorphiquement, très spongieux et, par suite, éminemment propre aux expériences dans lesquelles on a besoin d'une grande multiplication de surface

(1) Ces angles sont ceux que forment les faces entre elles; dans quelques notations on emploie les angles des normales; il suffirait alors de remplacer par leurs suppléments les angles ci-dessus énoncés.

Cette observation s'applique à toutes les déterminations cristallographiques qui figurent dans cet ouvrage et qui ont toutes été transformées dans le même système. (E. L.)

métallique (Wollaston, Vauquelin, Kane, Fischer, *loc. cit.*; Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1198).

CHLOROPALLADITE DE SODIUM. $PdCl^2.2NaCl$. — Prismes rouges, déliquescents, très solubles dans l'eau, légèrement solubles dans l'alcool. On le prépare comme le sel correspondant de potassium, dont il possède les propriétés (Wollaston).

CHLOROPALLADITE DE CŒSIUM, $PdCl^2.2CsCl$. — Aiguilles brillantes, d'un rouge brique foncé (Godeffroy, *Jahresbericht für Chem.*, 1876, p. 227; *ibid.*, 1878, p. 237).

CHLOROPALLADITE DE BARYUM, $PdCl^2.BaCl^2$. — Cristaux bruns, solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu (Bonsdorff, *Poggend Ann.*, t. XIX, p. 336; *Ann. Chim. et Phys.* [2], XLIV, p. 244, 259).

CHLOROPALLADITE DE CALCIUM, $PdCl^2.CaCl^2$. — Aiguilles jaune brunâtre, déliquescentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Bonsdorff).

CHLOROPALLADITE DE MAGNÉSIUM, $PdCl^2.MgCl^2$. — Aiguilles prismatiques, brunes, déliquescentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Bonsdorff).

CHLOROPALLADITE DE GLUCINIUM, $PdCl^2.GlCl^2,6H^2O$. — Cristaux tabulaires, d'un brun foncé, très hygroscopiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool; desséchés à l'air, ils se décomposent (Welkow, *Deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 38, 802).

CHLOROPALLADITE D'ALUMINIUM, $2PdCl^2.Al^2Cl^6,20H^2O$. — Prismes brun foncé appartenant au système monoclinique, hygroscopiques, solubles dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther; ils abandonnent seize molécules (29,32 pour 100) d'eau à 130°-140° et les quatre autres molécules à une température plus élevée, mais à laquelle le sel se décompose (Welkow).

Détermination cristallographique (1) :

Prismes clinorhombiques; faces observées :

$$g^3(120),\ g^1(0\bar{1}0),\ o^1(101),\ x(\bar{3}22).$$

$$a : b : c :: 0{,}555 : 1 : 0{,}285.$$

$$\beta = 91°.$$

(A. Schrauf, *in* A. Welkow, *Deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 802.)

CHLOROPALLADITE DE MANGANÈSE, $PdCl^2.MnCl^2$. — Cristaux cubiques, d'un brun noirâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Bonsdorff).

(1) Voir la note de la page 43.

CHLOROPALLADITE DE NICKEL, $PdCl^2.NiCl^2$. — Il cristallise quelquefois en rhomboèdres brun verdâtre, quelquefois en prismes hexagonaux (Bonsdorff).

CHLOROPALLADITE DE ZINC, $PdCl^2.ZnCl^2$. — Aiguilles radiées, d'un brun marron, très déliquescentes (Bonsdorff).

CHLOROPALLADITE DE CADMIUM, $PdCl^2.CdCl^2$. — Fines aiguilles d'un jaune brunâtre, inaltérables à l'air (Bonsdorff).

CHLOROPALLADITE D'AMMONIUM ET DE MERCURE, $PdCl^2.5AzH^4Cl.2HgCl$. — Prismes octaédriques, jaune brun, qui n'abandonnent jamais tout le mercure qu'ils renferment, même lorsqu'on les réduit dans l'hydrogène au rouge vif (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XIII, p. 1200, 1202).

Tous ces chlorures doubles se préparent de la même façon, par l'évaporation lente de la solution qui renferme le mélange des deux chlorures dissous.

Le chlorure palladeux forme également, avec quelques chlorhydrates d'amines, comme avec le chlorhydrate de méthylamine (Carey-Lea, *Chemical News*, t. VI, p. 66), avec ceux de triméthylamine et d'éthylamine (Reckenschuss, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XL, p. 233), des chlorures doubles analogues au chloropalladite d'ammonium.

CHLORURE PALLADEUX ET URÉE, $PdCl^2.2(CH^4Az^2O)$. — On le prépare en mélangeant les solutions aqueuses des deux chlorures très concentrées, mais aussi peu acides que possible ; le précipité est lavé avec une solution aqueuse d'urée, puis à l'alcool absolu, et séché.

C'est une poudre cristalline, brun jaunâtre, peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'alcool et dans les dissolutions aqueuses d'urée.

Ce composé est un vrai chlorure double, car l'acide azotique et l'acide sulfhydrique le dédoublent en donnant respectivement de l'azotate d'urée et du sulfure palladeux. Une ébullition prolongée avec une grande quantité d'eau le détruit ; par suite d'une décomposition secondaire de l'urée en carbonate d'ammoniaque et eau, il se forme des chlorures d'ammonium, de palladoammonium et de palladodiammonium. Chauffé à siccité avec un excès de chlorure palladeux, il donne du biuret et du chlorure de palladoammonium. Chauffé avec du glycocolle, il donne de l'acide amido-acétique, mais pas d'acide hydantoïque (Dreschel, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XX, p. 469).

SESQUICHLORURE DE PALLADIUM.

Le sesquichlorure de palladium n'a pas encore été isolé.

H. Sainte-Claire Deville et Debray ont obtenu, en traitant le chlorure de palladoammonium ou celui de palladodiammonium par le chlore ou par l'eau

régale en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, un composé possédant pour formule brute $Pd^2(AzH^3)^4Cl^6$. Ils l'ont décrit comme un sesquichlorure ammoniacal $Pd^2Cl^6.4AzH^3$, analogue aux chlorures ammoniacaux de zinc ou d'argent, et dérivé d'un sesquichlorure de palladium Pd^2Cl^6 inconnu à l'état de liberté.

On doit considérer ce corps comme une combinaison du chlorure de palladodiammonium avec le chlorure palladique (*Voir* p. 111) :

$$Pd^2Cl^6.4AzH^3 = (Pd(AzH^3)^4Cl^2.PdCl^4).$$

CHLORURE PALLADIQUE.

$PdCl^4$.

Le chlorure palladique $PdCl^4$ n'a pas encore été isolé : on le connaît seulement à l'état de combinaison, soit avec l'eau et l'acide chlorhydrique, soit avec d'autres chlorures basiques.

Lorsqu'on additionne la dissolution concentrée de chlorure palladeux d'eau régale ou d'eau de chlore, on obtient une dissolution brun noirâtre dans laquelle on peut caractériser la présence du chlorure palladique par la formation du chloropalladate de potassium. Mais cette dissolution n'est pas stable : si l'on en chasse le chlore, ou si l'on détruit l'eau régale en l'évaporant à sec, ou si on l'étend de beaucoup d'eau bouillante, elle perd du chlore et se transforme en chlorure palladeux.

CHLORURES DOUBLES ou CHLOROPALLADATES.

On prépare les chloropalladates en faisant passer un courant de chlore dans la dissolution concentrée du chloropalladite correspondant.

CHLOROPALLADATE DE POTASSIUM.

$PdCl^4.2KCl$.

Préparation. — On l'obtient : 1° en additionnant d'eau régale la dissolution concentrée de chloropalladite de potassium ; 2° en saturant de chlorure de potassium la dissolution de palladium faite dans l'eau régale, ou dans l'acide chlorhydrique en présence du chlore; 3° en faisant passer un courant de chlore dans la dissolution de chloropalladite de potassium saturée à chaud. Les dissolutions sont évaporées à sec pour chasser l'excès d'acide ou le chlore; le précipité rouge qui se forme est lavé à l'eau chargée de chlorure de potassium, puis à l'eau glacée (Berzelius, Fischer, *loc. cit.*; Croft, *Chem. News*, t. XVI, p. 53; Thopsoë, *Jahresbericht*, 1870, p. 393).

Propriétés. — Il cristallise comme les sels correspondants du platine et de l'iridium en octaèdres réguliers dérivés du cube; ceux-ci sont d'un rouge ci-

nabre, ils deviennent noirs sous l'action de la chaleur et redeviennent rouges par refroidissement (Croft); leur densité est égale à 2,738 (Thopsoë). Soumis à une température élevée, ils ne fondent pas, mais subissent une série de transformations d'abord en chlore et chloropalladite de potassium, puis, par destruction de celui-ci, en chlore, chlorure de potassium et palladium; chauffés dans un courant d'hydrogène, ils sont facilement réduits en palladium et chlorure de potassium.

Le chloropalladate de potassium est très faiblement soluble dans l'eau froide; la dissolution renferme le palladium pour la plus grande partie à l'état de chloropalladite et pour une très faible proportion à l'état de chloropalladate. L'eau, en effet, lui fait subir une véritable dissociation en chlore et chloropalladite de potassium; à froid, l'action est très faible; à l'ébullition, et surtout si la dissolution est peu concentrée, la décomposition finit par être totale, le chlore étant éliminé au fur et à mesure de sa production : on peut toutefois le faire cristalliser dans l'eau en le chauffant avec ce liquide, en vase clos, à la température de 100°; une partie se dissocie et la dissolution reste colorée par du chloropalladite de potassium; le reste qui se trouve en présence d'un excès de chlore sous pression cristallise par refroidissement. Cette action de l'eau n'est pas toujours aussi simple : dans les solutions moyennement concentrées et acidulées par de l'acide chlorhydrique, elle a bien lieu suivant la formule théorique :

$$PdCl^4.2\,KCl = PdCl^2.2\,KCl + 2\,Cl.$$

Mais, si la dissolution est très étendue et neutre, il se fait une réaction secondaire qui donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à du palladium, èt qui probablement s'effectue en deux phases de la manière suivante :

$$2\,(PdCl^4.2\,KCl) + H^2O = PdCl^2.2\,KCl + PdO + 2\,KCl + 2\,HCl + 4\,Cl.$$
$$PdO + 2\,HCl = Pd + H^2O + 2\,Cl.$$

Le chloropalladate de potassium est soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique chaud, qui l'abandonne par refroidissement ou par évaporation; il est insoluble dans l'eau saturée de chlorure de potassium ou d'ammonium; c'est même là un moyen commode de recueillir de petites quantités de palladium, mais à condition que la solution d'où on le précipite par le chlorure de potassium soit neutre; il est insoluble dans l'alcool froid; l'alcool chaud le décompose et se transforme lui-même en un produit de substitution chloré; traité par l'ammoniaque aqueuse, il donne lieu à un dégagement d'azote par suite de la réaction du chlore sur l'ammoniaque; l'ammoniaque en excès le transforme en chlorure de palladoammonium.

	Calculé.		Thopsoë.
Pd	106,00	26,75	26,62
4 Cl	141,48	35,70	»
2 KCl	148,80	37,55	»
$PdCl^4.2\,KCl$	396,28	100,00	

CHLOROPALLADATE D'AMMONIUM.

$PdCl^4.2AzH^4Cl$.

Préparation. — On précipite par le chlorure d'ammonium la dissolution du palladium dans l'eau régale concentrée, ou mieux, la dissolution du chlorure palladeux saturée de chlore. On évapore la dissolution pour chasser l'excès d'acide ou le chlore, et on lave les cristaux d'abord à l'eau saturée de chlorure d'ammonium, puis à l'eau glacée (Berzelius, Thopsoë).

Propriétés. — Poudre cristalline rouge ponceau, formée d'octaèdres microscopiques avec quelques cubes aplatis. Densité = 2,418. Il possède les mêmes propriétés que le sel correspondant de potassium, vis-à-vis de l'eau à froid et à chaud, de l'acide chlorhydrique, des chlorures alcalins, de l'ammoniaque, de l'alcool, etc.

	Calculé.		Thopsoë.
Pd	106,00	29,92	29,65
4 Cl................	141,48	39,93	»
$2AzH^4Cl$...........	106,80	30,15	»
$PdCl^4.2AzH^4Cl$.......	354,28	100,00	

Le **CHLOROPALLADATE DE SODIUM** n'a pas été isolé sous forme de cristaux.

CHLOROPALLADATE DE MAGNÉSIUM, $PdCl^4.MgCl^2,6H^2O$. — On l'obtient en saturant de chlore la solution du chloropalladite correspondant, et évaporant dans une atmosphère de chlore sec.

Cristaux rouge écarlate, appartenant au système rhomboédrique, déliquescents ; densité = 2,12 (Thopsoë, *Overs. o. D. Vid. Selsk. Forh.*, 1869, p. 248).

CHLOROPALLADATE DE GLUCINIUM, $PdCl^4.GlCl^2,8H^2O$. — On le prépare comme le sel de potassium. Aiguilles tétragonales, d'un brun foncé, très hygroscopiques; il n'abandonne toute son eau qu'à 130° (Welkow, *Deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 38, 803).

CHLOROPALLADATE DE MANGANÈSE, $PdCl^4.MnCl^2,6H^2O$.—Il est analogue par son aspect et ses propriétés au sel correspondant de magnésium (Thopsoë).

CHLOROPALLADATE DE NICKEL, $PdCl^4.NiCl^2,6H^2O$. — Cristaux rouge brun, déliquescents, dérivés du système rhomboédrique; densité = 2,353 (Thopsoë).

CHLOROPALLADATE DE ZINC, $PdCl^4.ZnCl^2,6H^2O$. — Cristaux rouge foncé, dérivés du système rhomboédrique; densité = 2,359 (Thopsoë).

Tous ces chloropalladates se préparent comme celui de magnésium, et sont, comme lui, décomposables par l'eau.

CHLORURE PHOSPHOPALLADEUX.

$PhPdCl^5 = PhCl^3.PdCl^2$.

Préparation. — On chauffe pendant une heure environ, au bain de sable à une température qui ne doit pas dépasser 280°, un mélange fait à molécules égales de pentachlorure de phosphore et de palladium très divisé. On obtient ainsi un liquide rouge qui se solidifie par le refroidissement. On le redissout à chaud dans la benzine cristallisable qui l'abandonne par le refroidissement, et on le sèche dans un courant d'air sec.

Propriétés. — Aiguilles brunes, altérables à l'air.

Ce corps possède des propriétés analogues à celles du chlorure phosphoplatineux.

Traité par l'eau, il se transforme en acide chlorhydrique et en **acide phosphopalladeux :** $Ph(OH)^3PdCl^2$. Cet acide se présente sous forme de cristaux jaune rougeâtre déliquescents ; on les obtient en évaporant dans le vide le produit de l'action de l'eau sur le chlorure phosphopalladeux.

Ce chlorure réagit sur les alcools pour donner des éthers correspondants. Pour préparer ces éthers, on fait tomber goutte à goutte l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique anhydre sur le chlorure refroidi ; le produit de la réaction est purifié par dissolution et cristallisation dans le benzène. On obtient ainsi l'**éther méthylphosphopalladeux :** $Ph(CH^3O)^3PdCl^2$, et l'**éther éthylphosphopalladeux :** $Ph(C^2H^5O)^3PdCl^2$. Tous deux sont cristallisés.

Dissous à chaud dans la benzine, le chlorure phosphopalladeux se combine, molécule à molécule, au trichlorure de phosphore, en donnant le chlorure phosphopalladique $[PhCl^3.PdCl^2.PhCl^3]$.

(Fink, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXV, p. 176.)

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DES ÉTHERS MÉTHYL ET ÉTHYL PHOSPHOPALLADEUX.

L'ammoniaque en solution aqueuse, ainsi que les amines en solution alcoolique, réagissent sur le chlorure phosphopalladeux, comme sur le chlorure palladeux, en donnant des composés qu'on pourrait presque rattacher aux dérivés du palladoammonium :

Chlorure palladeux........................	$PdCl^2$.
Chlorure de palladoammonium..............	$[PdCl^2.2AzH^3]$.
Chlorure phosphopalladeux..................	$PhCl^3.PdCl^2$.
Chlorure de phosphoéthylpalladoammonium..	$[Ph(CH^3O)^3PdCl^2.2AzH^3]$.

On prépare ces dérivés **ammoniacaux** de la façon suivante :

1° On dissout les éthers dans l'ammoniaque; le liquide qui en résulte, exposé dans le vide sec, finit par donner des cristaux.

2° On fait passer un courant de gaz ammoniac dans la dissolution benzénique de ces éthers; il en résulte un liquide épais qui se prend à la longue en une masse cristalline.

Le **dérivé méthylique :**

$$[Ph(CH^3O)^3PdCl^2 . 2\,AzH^3],$$

ainsi que le **dérivé éthylique :**

$$[Ph(C^2H^5O)^3PdCl^2 . 2\,AzH^3],$$

se présentent sous forme de cristaux incolores, déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les dérivés formés par les **amines** se préparent en ajoutant à la solution alcoolique des éthers un excès de l'amine, chauffant, et concentrant au bain-marie. Après refroidissement, on obtient une masse cristalline qu'on débarrasse, au moyen de lavages à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de l'excès d'amine; on fait recristalliser dans l'alcool bouillant et on sèche dans le vide.

On obtient ainsi :

Avec la **Paratoluidine,** un dérivé **méthylique :**

$$[Ph(CH^3O^3)^3PdCl^2 . C^7H^9Az],$$

et un dérivé **éthylique :**

$$[Ph(C^2H^5O)^3PdCl^2 . C^7H^9Az] ;$$

Avec la **Pyridine,** un dérivé **méthylique :**

$$[Ph(CH^3O)^3PdCl^2 . C^5H^5Az],$$

et un dérivé **éthylique :**

$$[Ph(C^2H^5O)^3PdCl^2 . C^5H^5Az].$$

Ces corps se présentent sous forme de cristaux blancs, prismatiques.

Si l'on sature par du gaz ammoniac une solution alcoolique d'éther **méthyl** ou **éthylphosphopalladeux,** la réaction n'est plus la même qu'avec l'ammoniaque aqueuse ou qu'avec la solution benzénique ; les corps que l'on obtient ont pour formules respectives :

Dérivé méthylique :

$$\left[Ph(CH^3O)^3PdCl^2 . 2AzH^3 + Ph(CH^3O)^3 . PdCl^2 . 3\,AzH^3\right].$$

Dérivé éthylique :

$$[Ph(C^2H^5O)^3PdCl^2.2AzH^3 + Ph(C^2H^5O)PdCl^2.3AzH^3].$$

Ce sont des cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool.

(Fink, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 603.)

CHLORURE PHOSPHOPALLADIQUE.

$$Ph^2PdCl^8 = Ph^2Cl^6.PdCl^2.$$

On prépare ce corps en ajoutant à une molécule de chlorure phosphopalladeux, dissoute dans la benzine chaude, une molécule de trichlorure de phosphore ; il cristallise par le refroidissement ; on le purifie en le faisant recristalliser dans la enzine.

Il cristallise en aiguilles jaunes, altérables à l'air. Il correspond au chlorure phosphoplatinique.

Sous l'influence des alcools, il donne des éthers.

L'éther méthylphosphopalladique : $Ph^2(CH^3O)^6PdCl^2$, se prépare en plaçant sous une cloche, en présence d'alcool méthylique et de chaux vive, le chlorure phosphopalladique ; celui-ci absorbe de l'alcoo et l'acide chlorhydrique dégagé est absorbé par la chaux. On obtient ainsi un liquide sirupeux que l'on additionne d'eau jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant. Ce précipité est lavé à l'eau alcoolisée ; on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique ; on le sèche dans le vide.

Il constitue des aiguilles prismatiques blanches, solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther ; insolubles dans l'eau.

L'éther éthylphosphopalladique : $Ph^2(C^2H^5O)^6PdCl^2$, se prépare de même ; mais, au lieu de précipiter par l'eau, on évapore le liquide dans le vide, au-dessus de deux vases renfermant, l'un de l'acide sulfurique, l'autre de la chaux vive. On fait cristalliser le résidu à plusieurs reprises dans l'alcool ; on sèche dans le vide.

Il se présente sous forme de cristaux prismatiques rouges, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

DÉRIVÉS AMMONIACAUX DES ÉTHERS MÉTHYL ET ÉTHYL PHOSPHOSPALLADIQUES.

Les éthers sont dissous dans une solution alcoolique de gaz ammoniac ; par évaporation dans le vide, on obtient des cristaux blancs, déliquescents, qui ont pour formules respectives :

le **dérivé méthylique :**

$$[Ph^2(CH^3O)^6PdCl^2.2\,AzH^3] = Ph^2(CH^3O)^6.Pd.Az^2H^4,2\,HCl\,;$$

le **dérivé éthylique :**

$$[Ph^2O(C^2H^5O)^5PdCl.AzH^3] = Ph^2O(C^2H^5O)^6Pd.AzH^2,2\,HCl.$$

Ces formules ne correspondent ni entre elles, ni avec celles des dérivés phosphopalladeux.

(Fink, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 603.)

CHLOROPALLADITES DE CARBONYLE.

L'action que l'oxyde de carbone exerce sur le chlorure palladeux en l'absence de l'eau et à température élevée, est tout à fait différente de celle qu'il exerce sur la dissolution aqueuse du chlorure palladeux ou des chloropalladites : elle donne lieu à plusieurs combinaisons définies qui prennent naissance en même temps, mais qui peuvent être séparées par des dissolutions fractionnées.

On fait passer sur du chlorure palladeux (obtenu par l'action d'un courant de chlore à 250° sur la mousse de palladium) un courant d'oxyde de carbone, en chauffant à une température qui ne doit pas dépasser 260°. Le tube où s'effectue la réaction est relié à un ballon dans lequel se condensent un certain nombre de produits volatils ; les uns sont fondus et rouges, les autres sont pulvérulents et jaunes ou bruns ; ce mélange hétérogène ne peut être séparé par distillation fractionnée.

On le soumet à des épuisements successifs au tétrachlorure de carbone bouillant. Le corps qui se dépose dès le premier épuisement cristallise en aiguilles *jaunes*. Celui qui est enlevé par les derniers épuisements cristallise en aiguilles *blanches*. Les cristaux jaunes et les cristaux blancs sont essorés ; on les prive des dernières traces de tétrachlorure de carbone en les chauffant à 50° dans un courant d'anhydride carbonique sec.

Les épuisements intermédiaires donnent des mélanges ayant des compositions diverses.

CHLOROPALLADITE DE DICARBONYLE, $C^2O^2.PdCl^2$.

C'est lui qui constitue les aiguilles *blanches* dont nous venons de parler. Celles-ci fondent à 142°. La chaleur les décompose vers 218°-220° : il y a dégagement d'oxyde de carbone et formation de chloropalladite de sesquicarbonyle :

$$2\,(C^2O^2.PdCl^2) = CO + (C^3O^3.Pd^2Cl^4).$$

L'eau leur fait subir le dédoublement suivant :

$$(C^2O^2.PdCl^2) + H^2O = CO^2 + CO + 2\,HCl + Pd,$$

qui rappelle en quelque sorte l'action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux en présence de l'eau :

$$CO + PdCl^2 + H^2O = CO^2 + 2\,HCl + Pd.$$

CHLOROPALLADITE DE SESQUICARBONYLE, $C^3O^3.Pd^2Cl^4 = (C^2O^2.PdCl^2.-CO.PdCl^2)$.

Ce corps prend naissance, comme le précédent, dans l'action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux chauffé, et constitue les aiguilles *jaunes* dont on a parlé plus haut. Il résulte également de l'action de la chaleur sur le chloropalladite de dicarbonyle.

Il fond à 132°. Il se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant, vers 263°, le chloropalladite de carbonyle : $CO.PdCl^2$.

$$(C^3O^3.Pd^2Cl^4) = CO + 2\,(CO.PdCl^2).$$

L'eau le décompose comme le chloropalladite de dicarbonyle :

$$C^3O^3Pd^2Cl^4 + 2\,H^2O = CO + 2\,CO^2 + 4\,HCl + 2\,Pd.$$

En raison de ce fait que son point de fusion (132°) est situé beaucoup plus bas que celui des deux autres chloropalladites de carbonyle (142° et 197°), l'auteur le considère comme une véritable combinaison, et non comme un mélange de $C^2O^2.PdCl^2$ et de $CO.PdCl^2$.

CHLOROPALLADITE DE CARBONYLE, $CO.PdCl^2$.

Il résulte de la décomposition partielle du corps précédent, quand on soumet ce dernier à l'influence d'une température de 263° environ. On obtient ainsi un liquide rouge brunâtre, qui, par refroidissement, cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, qu'on peut sublimer en les chauffant légèrement dans un courant d'anhydride carbonique (elles sont alors jaunes).

Il fond à 197°. L'eau le décompose comme les deux précédents :

$$(CO.PdCl^2) + H^2O = CO^2 + HCl + Pd.$$

Ces trois composés correspondent, terme pour terme, à ceux que l'on obtient avec le platine dans des conditions analogues.

(Fink, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXVI, p. 646.)

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE BROME.

BROMURE PALLADEUX.

$PdBr^2$.

PRÉPARATION.

Le palladium est attaqué difficilement et lentement par le brome dissous dans l'eau ou dans l'éther anhydre (Nicklès).

On prépare le bromure palladeux en dissolvant le palladium dans un mélange d'acide bromhydrique et d'acide azotique. On évapore en présence d'un excès d'acide bromhydrique; puis, quand toutes les vapeurs nitreuses ont disparu, on dessèche lentement pour chasser l'excès de brome et d'acide bromhydrique.

PROPRIÉTÉS.

Masse amorphe, brun marron, soluble dans l'alcool, décomposable par l'eau dans laquelle il ne se dissout qu'en présence d'acide bromhydrique.

L'action de l'ammoniaque donne des bromures de palladoammonium.

Le bromure palladeux donne avec les bromures métalliques basiques des bromures doubles ou bromopalladites qui sont solubles dans l'eau; on prépare ceux-ci en évaporant convenablement le mélange des deux bromures dissous dans l'eau additionnée d'acide bromhydrique. Ils ont été étudiés par Bonsdorff (*Poggend. Ann.*, t. XIX, p. 347), et par Smith et Wallace (*Journ. Americ. chemic. Society*, t. XVI, p. 465; *Zeit. für anorg. Chem.*, t. VI, p. 380).

BROMOPALLADITE DE POTASSIUM, $PdBr^2.2KBr$. — Aiguilles d'un brun foncé, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau avec une coloration brun foncé (Bonsdorff). Sa solution aqueuse, chauffée à 70° avec un petit excès de brome, donne par refroidissement de longues aiguilles brunes très efflorescentes, ayant pour formule : $PdBr^2.2KBr, 2H^2O$ (Smith et Wallace).

Les cristaux anhydres dérivent du prisme droit à base rectangle; quelques-uns offrent des mâcles ressemblant à la staurotide. Ils portent les faces p et les faces de l'octaèdre $b_1 b_1'$.

	Calculés.	Mesurés.
pb_1	»	121°7′
pb_1	»	125°23′
$b'_1b'_1$	117°46′	117°44′

(Joannis, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 295.)

BROMOPALLADITE DE SODIUM, $2(PdBr^2.2NaBr),9H^2O$. — Cristaux tabulaires rouge foncé, très déliquescents (Smith et Wallace).

BROMOPALLADITE D'AMMONIUM, $PdBr^2.2AzH^4Br$. — Prismes rhombiques, brun olive (Smith et Wallace).

BROMOPALLADITE DE BARYUM, $PdBr^2.BaBr^2$. — Prismes brun foncé, inaltérables à l'air (Bonsdorff).

BROMOPALLADITE DE STRONTIUM, $PdBr^2.SrBr^2,6H^2O$. — Prismes courts, noirâtres (Smith et Wallace).

BROMOPALLADITE DE ZINC. — Cristaux brun foncé, solubles dans l'eau (Bonsdorff).

BROMOPALLADITE DE MANGANÈSE, $PdBr^2.MnBr^2,7H^2O$. — Prismes brun noir, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau (Smith et Wallace).

BROMURE PALLADIQUE.

$PdBr^4$.

On ne le connaît pas avec certitude, pas plus à l'état libre que sous forme de bromures doubles.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'IODE.

IODURE PALLADEUX.

PdI^2.

PRÉPARATION.

Le palladium exposé aux vapeurs d'iode brunit lentement ; traité par l'iode dissous dans l'alcool, il brunit ; on a attribué cette réaction non à l'iode, mais à l'acide iodhydrique, car avec l'iode dissous dans le sulfure de carbone, elle ne se produit pas ; chauffé avec de l'iode, tous deux étant en poudre fine, la combinaison est assez lente et toujours incomplète ; avec un mélange d'acide iodhydrique et d'acide azotique elle s'effectue aussi avec lenteur et incomplètement ; cela tient à ce qu'une couche d'iodure palladeux insoluble dans ces dissolvants revêt le métal non attaqué et préserve l'intérieur d'une attaque plus complète.

On prépare l'iodure palladeux en précipitant un sel palladeux (le chlorure de préférence) par l'iodure de potassium employé en quantité insuffisante ; on lave le précipité gélatineux à l'eau bouillante et on le sèche dans le vide sec (Lassaigne, *Journal de Chimie médicale* [1], t. IX, p. 447; t. XI, p. 57).

On peut remplacer l'iodure de potassium par l'iode dissous dans l'eau :

$$3\,PdCl^2 + 8\,I = 3\,PdI^2 + 2\,Cl^3I.$$

(Grampe, *Deut. chem. Gesell.*, t. VII, p. 1721.)

PROPRIÉTÉS.

Poudre noire, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide iodhydrique étendu, peu soluble dans l'acide iodhydrique concentré (ce qui le différencie d'avec le platine), assez soluble dans les dissolutions concentrées d'iodure de potassium. Si on le dessèche simplement à l'air, il retient toujours environ 5,05 pour 100 d'eau, ce qui représente à peu près une molécule d'eau pour la formule PdI^2,H^2O (Lassaigne, *loc. cit.*). A 100°, il n'abandonne que des traces d'iode; de 300° à 360° il se décompose presque complètement; les dernières traces d'iode ne peuvent être chassées que par un courant d'hydrogène au rouge vif (H. Rose).

La potasse aqueuse à l'ébullition le décompose en donnant de l'oxyde palladeux noirâtre; l'ammoniaque donne lieu à la formation d'iodure de palladoammonium (Lassaigne). L'insolubilité presque absolue de ce composé en fait un des réactifs de l'iode le plus sensible que l'on connaisse; une dissolution contenant quelques dix-millièmes d'iodure de potassium à laquelle on ajoute du chlorure palladeux prend une teinte rouge, mais le précipité ne se manifeste avec sa couleur noire que si l'on fait bouillir pendant quelques instants la liqueur; celle-ci alors devient incolore (Lassaigne, *Journ. Chim. méd.* [3], t. 7, p. 142; *Journ. Pharm. et Chim.* [3], t. XIX, p. 428).

L'iodure palladeux forme, comme le chlorure et le bromure palladeux, des iodures doubles ou *iodopalladites*.

IODOPALLADITE DE POTASSIUM.

$PdI^2.2\,KI.$

On dissout, jusqu'à saturation, de l'iodure palladeux dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium ; le sel double se dépose par évaporation du dissolvant.

Cristaux cubiques, d'un gris noirâtre, très hygroscopiques (Lassaigne, *loc. cit.*).

IODURE PALLADIQUE.

PdI^4.

Ce composé, pas plus que le bromure palladique, n'est connu à l'état libre ou sous forme d'iodure double.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le palladium forme avec l'oxygène trois combinaisons : un sous-oxyde Pd^2O, un oxyde palladeux PdO, et un oxyde palladique PdO^2 ; l'oxyde palladeux seul possède des propriétés basiques.

SOUS-OXYDE DE PALLADIUM.

Préparation. — 1° L'oxyde palladeux hydraté est chauffé au rouge vif après avoir été soigneusement desséché ; il perd ainsi la moitié de son oxygène (Berzelius).

2° Le palladium calciné à 450° dans l'oxygène absorbe 7 pour 100 de son poids de ce gaz en formant le sous-oxyde (Neumann, *Monat. für Chem.*, t. XIII, p. 47).

3° Calciné au rouge vif dans l'air, le palladium très divisé, tel que celui que l'on obtient en réduisant par l'hydrogène les combinaisons ammoniacales, absorbe rapidement 6,68 pour 100 d'oxygène ; si l'on chauffe plus haut, l'oxydation s'arrête (Th. Wilm, *Bull. Soc. chim.* [2], t. XXXVIII, p. 611).

Propriétés. — C'est une matière gris foncé, d'aspect métallique. Il est complètement décomposable au rouge blanc ; il est très facilement réductible par l'hydrogène ; suivant son degré de division, il peut l'être dès la température ordinaire, ou au rouge naissant.

Bien que les analyses qui ont été faites de cet oxyde conduisent à peu près à la formule brute Pd^2O, il est fort probable qu'étant données les conditions dans lesquelles on l'obtient, ce ne soit, en raison de la tension de dissociation du produit, qu'un mélange d'oxyde et de métal dans les proportions $PdO + Pd = Pd^2O$.

L'observation de Kane (*Philos. Transact.*, 1842, t. I, p. 276) qui en a séparé par les acides du métal inattaqué, celle de Th. Wilm (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXV, p. 220) qui a dissous par l'eau régale du palladium, laissant un résidu d'oxyde PdO insoluble, viennent confirmer cette hypothèse.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution de chlorure palladeux renfermant un excès de soude, et qu'on chauffe le mélange, on obtient une poudre noire analogue au *noir de platine*. Sa composition doit varier suivant les conditions dans lesquelles elle a été préparée. D'après Mond, Ramsay et Shields, cette poudre renfermerait, après avoir été séchée à 100° : 0,72 pour 100 d'eau et 1,65 pour 100 d'oxygène. Chauffée dans l'oxygène, au rouge, elle absorbe 1000 fois son volume de ce gaz ; sa composition est intermédiaire entre Pd^2O et PdO ; la chaleur de combinaison, pour 1 gramme d'oxygène, est de 1120 calories-grammes, intermédiaire entre celles trouvées par Thomsen pour la formation des oxydes Pd^2O et PdO (*Chemical News*, t. LXXVI, p. 317).

OXYDE PALLADEUX.

PdO.

L'oxyde palladeux existe anhydre PdO, et hydraté $PdO,(H^2O)^n$.

I. — OXYDE PALLADEUX ANHYDRE.

PdO.

PRÉPARATION.

1° On calcine la mousse de palladium au rouge sombre dans un courant d'oxygène (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXV, p. 220).

2° On chauffe au rouge naissant, jusqu'à expulsion complète des produits nitrés, l'azotate palladeux préalablement desséché (Berzelius).

3° On mélange un sel palladeux avec un carbonate alcalin et on chauffe au rouge naissant; on lave la masse à l'eau froide pour enlever les sels alcalins (Berzelius).

PROPRIÉTÉS.

C'est une poudre noire ou vert grisâtre, suivant le mode de préparation employé. Il se décompose complètement au rouge blanc en oxygène et métal ; il est réductible par l'hydrogène dès la température ordinaire avec incandescence ; il est complètement insoluble dans les acides et même dans l'eau régale (Wöhler, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CLXXIV, p. 60, 200 ; Th. Wilm, *loc. cit.*).

	Calculé.		Th. Wilm.
Pd...........	106,00	86,89	87,29
O............	15,96	13,11	»
PdO..........	121,96	100,00	

II. — OXYDE PALLADEUX HYDRATÉ.

$PdO,(H^2O)^n$.

PRÉPARATION.

On précipite un chloropalladite alcalin par un excès de carbonate de potassium ou de sodium et l'on fait bouillir. Il se dégage de l'acide carbonique ; l'oxyde palladeux se précipite, on le lave à l'eau, puis on le dessèche. On ne peut employer dans cette préparation les alcalis caustiques, parce que ceux-ci redissoudraient l'oxyde ou le sel basique formé (Berzelius).

Propriétés. — Poudre brun foncé, ne perdant toute son eau qu'au rouge sombre et complètement décomposable au rouge blanc. Il est facilement soluble dans les acides avec lesquels il donne un sel palladeux. Chauffé avec une dissolution de chlorure d'ammonium, il décompose ce sel : le palladium se dissout à l'état de chlorure et celui-ci, à la faveur de l'ammoniaque qui se dégage, se transforme en chlorure de palladoammonium (Berzelius, Rose).

OXYDE INTERMÉDIAIRE.

En fondant le palladium ou son sulfure avec de la potasse et de l'azotate de potassium, on obtient un mélange qui, après refroidissement, est traité par l'eau pour enlever les sels alcalins, puis par l'eau régale pour enlever l'excès du palladium ou du sulfure non attaqués. Le résidu insoluble renferme 84,88 pour 100 de palladium d'après Schneider (*Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 519, 528) qui lui assigne la formule $Pd^5O^6 = 4PdO.PdO^2$.

Sa teneur en palladium et ses propriétés le rapprochent assez de l'oxyde palladeux pour faire douter de son existence.

OXYDE PALLADIQUE.

PdO^2.

De même que l'oxyde palladeux, on le connaît anhydre PdO^2, et hydraté $PdO^2,(H^2O)^n$.

I. — OXYDE PALLADIQUE ANHYDRE.

PdO^2.

On l'obtient en chauffant le chloropalladate de potassium avec de la potasse caustique ou bien du carbonate de potassium ; on lave la poudre noire ainsi obtenue et on la sèche doucement.

Il se décompose totalement en palladium et oxygène à la température du rouge, sans explosion (Berzelius).

II. — OXYDE PALLADIQUE HYDRATÉ.

$PdO^2, (H^2O)^n$.

PRÉPARATION.

1° On verse par petites portions sur le chloropalladate de potassium sec une dissolution saturée de potasse caustique ou de carbonate de potassium, en ayant soin de mélanger après chaque effusion ; il se sépare un corps brun jaunâtre qu'on lave à l'eau chaude (Berzelius).

2° On dissout le chloropalladate de potassium à la faveur d'un excès d'une dissolution aqueuse concentrée et froide de potasse caustique ; la dissolution abandonnée à elle-même laisse déposer au bout d'un certain temps la plus grande partie du palladium sous forme d'un précipité gélatineux jaune foncé; la précipitation est plus rapide et complète par l'ébullition ; ce précipité est lavé à l'eau chaude : par une ébullition prolongée il peut devenir anhydre même au sein de l'eau, et de jaune devient brun noirâtre (Berzelius).

3° L'azotate de palladium dissous dans l'eau acidulée par l'acide azotique et soumis à l'électrolyse abandonne une partie du métal au pôle négatif, tandis que le reste se dépose au pôle positif sous forme d'un enduit semblable à du peroxyde d'argent. Ce corps est un peroxyde qui dégage du chlore avec l'acide chlorhydrique, et qui décompose l'acide oxalique avec formation d'anhydride carbonique : c'est sans doute l'oxyde palladique hydraté (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 123).

Le même peroxyde PdO^2 prend naissance à l'état d'hydrate lorsqu'on électrolyse une dissolution étendue d'acide sulfurique ou d'acide chromique, en employant une lame de palladium comme électrode positive ; il se dépose sur celle-ci sous forme d'un enduit noirâtre, qui dégage du chlore en présence de l'acide chlorhydrique, et de l'anhydride carbonique en présence de l'acide oxalique (Wöhler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, p. 263, 375).

4° Il prend encore naissance par l'action de l'ozone sur le chlorure, le sulfure et l'azotate de palladium (Mailfert, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCIV, p. 860, 1186).

PROPRIÉTÉS.

L'oxyde palladique préparé par les procédés (1) et (2) n'est pas l'oxyde pur ; il est toujours accompagné, peut-être à l'état de combinaison, d'une quantité

très notable de l'alcali qui a servi à la précipitation ; les lavages à l'eau sont impuissants à enlever cet alcali ; les lavages aux acides même étendus dissolvent en même temps l'oxyde palladique. Celui-ci est difficilement attaquable par les acides oxygénés ; l'acide chlorhydrique le dissout facilement : il se forme, si l'acide est concentré, du chloropalladate de potassium, et, s'il est étendu, du chloropalladite en même temps qu'un dégagement de chlore.

L'hydrate palladique séché est une poudre brune qui, lorsqu'on la chauffe, détone avec violence en perdant son eau et la moitié de son oxygène, et en donnant lieu à des projections violentes. Il est complètement décomposable par la chaleur (Berzelius, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XL, p. 81).

SELS DE PALLADIUM.

Les sels formés par l'oxyde palladeux sont les seuls connus, et encore ne le sont-ils qu'en petit nombre. Le sulfite, le sulfate, l'azotite, l'azotate, avec leurs dérivés et leurs sels doubles, sont les seuls dont l'existence soit certaine.

Leurs propriétés générales, ainsi que leurs caractères analytiques, seront exposés dans la partie de cet ouvrage spécialement consacrée à la recherche et à la séparation des métaux du groupe du platine.

SULFITE DE PALLADIUM.

La dissolution de chlorure palladeux se décolore quand on la sature par un courant de gaz acide sulfureux, et devient jaune clair. En la neutralisant alors par du carbonate de sodium ou par de la soude employés en quantité juste suffisante, il se forme un précipité blanchâtre assez volumineux, qui devient à la longue cristallin. Ce composé est soluble dans un excès d'acide sulfureux, de même que dans un excès de soude; l'eau bouillante le dissout, mais en le décomposant, car il ne se dépose plus par le refroidissement. Desséché à l'air, il devient jaune, et la composition du produit sec répond à la formule d'un **sulfite double de palladium et de sodium:** $PdO.SO^2,3Na^2O.SO^2,2H^2O$; il est décomposable par la chaleur à mesure qu'il perd de l'eau.

La potasse et l'ammoniaque ne donnent pas lieu dans les mêmes conditions à un sulfite double insoluble.

(Wöhler et Frerichs, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXIV, p. 179; Wöhler, *ibid.*, t. CLXXIV, p. 200.)

SULFATE DE PALLADIUM.

$PdSO^4,2H^2O$.

Préparation. — On l'obtient : 1° en dissolvant l'oxyde palladeux hydraté dans l'acide sulfurique (Fischer); 2° en attaquant le métal par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, et chassant les vapeurs nitreuses en traitant le résidu par de nouvel acide sulfurique (Kane); 3° en chauffant l'azotate palladeux avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que tous les composés nitreux aient disparu (Berzelius).

Le liquide, étant ainsi amené à consistance sirupeuse, abandonne par le refroidissement des cristaux confus qui ont, d'après Kane, pour composition : $PdSO^4,2H^2O$.

Propriétés. — Ces cristaux sont d'un brun rougeâtre foncé, déliquescents, très facilement solubles dans l'eau; une grande quantité de ce liquide le décompose. Séchés dans du papier, ils abandonnent toute leur eau, mais par exposition à l'air humide ils en prennent jusqu'à 9 à 10 pour 100 en devenant vert olive. La chaleur le déshydrate sans le décomposer à condition de ne pas atteindre le rouge naissant; au delà il donne de l'acide sulfurique anhydre et un sous-sulfate, et finalement du palladium (retenant des traces de soufre) si l'on chauffe au rouge vif (Kane).

SULFATE BASIQUE DE PALLADIUM.

$PdSO^4.7PdO,6H^2O$.

On l'obtient lorsqu'on verse la dissolution concentrée du sulfate normal dans une très grande quantité d'eau, ou lorsqu'on l'additionne d'une trace de potasse ou d'ammoniaque (Kane).

C'est une poudre brun foncé, insoluble dans l'eau; il abandonne à une douce chaleur quatre molécules d'eau, qu'il peut reprendre à l'air humide, et six molécules à température élevée : lorsqu'il a été fortement chauffé, il ne s'hydrate plus par exposition à l'air humide ou par le contact de l'eau. D'après Berzelius, le sulfure palladeux chauffé longtemps à l'air à température modérée se transforme en un sulfate basique.

Le sulfate acide de potassium, à la température de sa fusion, dissout le palladium, comme il dissout le rhodium. D'après Berzelius, ce serait un sulfate double qui prendrait ainsi naissance.

AZOTITE DE PALLADIUM.

Ce sel n'est connu que sous forme de sels doubles : *azotites doubles* ou *palladonitrites.*

AZOTITE DE PALLADIUM ET DE POTASSIUM.

$$\begin{cases} Pd(AzO^2)^2.2(KAzO^2),2H^2O. \\ Pd(AzO^2)^2.2(KAzO^2). \end{cases}$$

SYN. — *Palladonitrite de potassium :* $Pd(AzO^2)^4K^2$.

Préparation. — La dissolution d'azotate palladeux, ou de chlorure palladeux, ou de chloropalladite de potassium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, est portée à l'ébullition et additionnée, par petites quantités à la fois, d'azotite de potassium ; elle se décolore, puis, toutes les vapeurs nitreuses ayant cessé de se dégager, elle laisse déposer par refroidissement, si elle est suffisamment concentrée, un sel double hydraté ; sinon, on doit la concentrer par évaporation. Les cristaux lavés à l'eau froide et essorés sont purifiés par une cristallisation dans l'eau bouillante qui les abandonne par refroidissement. Lorsque la concentration de la dissolution a été poussée trop loin, ou si le sel se dépose à chaud pendant l'évaporation, les cristaux ainsi formés sont anhydres : $Pd(AzO^2)^2.2(KAzO^2)$.

Propriétés. — Le sel hydraté cristallise en prismes tricliniques, jaunes, efflorescents, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid ; un excès de chlorure de potassium diminue leur solubilité dans l'eau. Ils sont décomposés par les acides sulfurique et chlorhydrique lentement à froid, rapidement à chaud, avec formation de sulfate ou de chlorure palladeux ; les alcalis et les carbonates alcalins n'en précipitent point l'oxyde de palladium ; c'est seulement à la suite d'une ébullition prolongée que l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins précipitent dans sa dissolution du sulfure palladeux, le cyanure de mercure du cyanure palladeux ; l'azotate d'urée est décomposé par lui et donne lieu, même à froid, à un dégagement gazeux abondant (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXIV, p. 115. — W. Gibbs, *Sill. Amer. Journ.* [2], t. XXXIV, p. 341 ; *Journ. für prackt. Chem.*, t. XCI, p. 176. — Lang, *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LXXXIII, p. 415).

Pozzi-Escot et Conquet ont donné une réaction microchimique du palladium, qui consiste à additionner une solution de chlorure palladeux d'azotite de potassium ; puis, immédiatement après, d'un excès d'alcali (potasse, soude ou ammoniaque), en ayant soin d'éviter toute élévation de température. Il se formerait, d'après ces auteurs, des cristaux jaunes appartenant au système orthorhombique, et qui seraient constitués par un azotite double de palladium et de potassium (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXX, p. 1073).

S'il se forme un azotite double de palladium et de potassium, il doit, dans ces conditions, être hydraté; or ce sel, connu depuis longtemps, a été récemment obtenu par Dufet en cristaux assez volumineux, qui sont *tricliniques*, et ceux-ci ont été mesurés et décrits par lui comme on le verra plus bas. La nature des cristaux ainsi obtenus par les deux auteurs précités reste donc à déterminer.

Détermination cristallographique du sel hydraté $[Pd(AzO^2)^4K^2] + 2\,H^2O$. — Cristaux jaune clair, efflorescents, aplatis suivant g^1 et appartenant au système triclinique.

Ils sont formés des faces g^1 (010) dominante, m $(1\bar{1}0)$, t (110), e^1 $(0\bar{1}1)$, i^1 (001), o^1 (101) et a^1 $(10\bar{1})$ très petite et manquant souvent.

Triclinique :

$$a : b : c = 0{,}7809 : 1 : 0{,}7111.$$

$$\text{Angles plans} \begin{cases} \alpha = 80^\circ\ 21' \\ \beta = 108^\circ\ 3',5 \\ \gamma = 95^\circ\ 7',5 \end{cases}$$

			Calculés.	Mesurés.
mg^1	$(1\bar{1}0)$	$(0\bar{1}0)$	Fond.	*125° 31′
tg^1	(110)	(010)	Fond.	*128° 26′
mt	$(1\bar{1}0)$	(110)	106° 3′	106° 5′
e^1g^1	$(0\bar{1}1)$	$(0\bar{1}0)$	Fond.	*129° 53′
i^1g^1	$(0\bar{1}1)$	(010)	118° 14′	118° 21′
e^1i^1	$(0\bar{1}1)$	(011)	Fond.	*111° 53′
o^1g^1	(101)	(010)	85° 49′	85° 51′
mo^1	$(1\bar{1}0)$	(101)	133° 3′,5	133° 11′
o^1i^1	(101)	(011)	133° 56′	133° 59′
i^1m	(011)	$(\bar{1}10)$	93° 0′,5	93° 0′
to^1	(110)	(101)	124° 50′	124° 43′
o^1e^1	(101)	$(0\bar{1}1)$	132° 55′	132° 57′
e^1t	$(0\bar{1}1)$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	102° 15′	102° 15′
me^1	$(1\bar{1}0)$	$(0\bar{1}1)$	124° 29′	124° 34′
e^1a^1	(011)	$(\bar{1}01)$	125° 59′	125° 53′
a^1m	$(\bar{1}01)$	$(\bar{1}10)$	109° 32′	109° 33′
ti^1	(110)	(011)	Fond.	*120° 32′
i^1a^1	(011)	$(\bar{1}01)$	118° 32′	118° 30′
a^1t	$(\bar{1}01)$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	120° 56′	120° 59′

Dans g^1 extinction à 30° environ de l'axe vertical dans l'angle obtus des axes. Axes d'élasticité optique très dispersés.

(Dufet, *Bull. Société française de Minéralogie*, t. XVIII, p. 420; 1895.)

AZOTITE DE PALLADIUM ET D'ARGENT.

$Pd(AzO^2)^2.2(AgAzO^2)$.

Syn. — *Palladonitrite d'argent :* $Pd(AzO^2)^4Ag^2$.

Les dissolutions aqueuses concentrées et chaudes de palladonitrite de potassium sont traitées par une dissolution concentrée d'azotate d'argent; elles laissent déposer par refroidissement des cristaux jaune foncé, prismatiques, plus solubles à chaud qu'à froid, qui constituent l'azotite double formé par double décomposition (Gibbs, Lang, *loc. cit.*).

DICHLOROAZOTITE DE PALLADIUM ET DE POTASSIUM.

$PdK^2(AzO^2)^2Cl^2$.

Syn. — *Palladodichloronitrite de potassium :* $[PdCl^2(AzO^2)^2]K^2$.

Préparation. — 1° On fait réagir l'acide chlorhydrique sur le palladonitrite de potassium en proportions conformes aux rapports donnés par la formule $Pd(AzO^2)^4K^2 + 2\,HCl = Pd(AzO^2)^2Cl^2K^2 + 2(AzHO^2)$. La liqueur, chauffée légèrement, passe du jaune d'or au rouge vif avec dégagement de vapeurs nitreuses et fournit, après concentration, des cristaux dichroïques jaune brun formés suivant l'équation :

$$Pd(AzO^2)^2.2(KAzO^2) + 2\,HCl = Pd(AzO^2)^2.2\,KCl + 2\,AzO^2H.$$

2° L'action ménagée de l'azotite de potassium sur le choropalladite de potassium le donne conformément à la formule :

$$PdCl^2.2\,KCl + 2(KAzO^2) = Pd(AzO^2)^2.2\,KCl + 2\,KCl.$$

3° Enfin on peut l'obtenir par l'union de quantités équivalentes de chloropalladite et de palladonitrite de potassium :

$$PdCl^4K^2 + Pd(AzO^2)^4K^2 = 2(PdCl^2[AzO^2]^2K^2).$$

Ce sel dérive du chlorure palladeux ou du chloropalladite de potassium par substitution de $(AzO^2)^2$ à Cl^2.

Propriétés. — Cristaux dichroïques, d'un jaune brun, agissant sur la lumière polarisée, solubles dans trois fois leur poids d'eau froide et deux fois leur poids d'eau bouillante, inaltérables à l'air.

Ce sel se décompose au rouge sombre en dégageant des vapeurs nitreuses et en laissant un résidu de palladium et de chlorure de potassium. Le chlore, l'acide chlorhydrique le transforment à chaud en chloropalladite de potassium,

mais la transformation n'est complète qu'après avoir effectué plusieurs évaporations à sec en présence d'acide chlorhydrique concentré. Un excès d'azotite de potassium lui fait subir à l'ébullition la transformation inverse en palladonitrite de potassium.

	Calculé.		Vèzes.
Pd	106,00	30,58	30,32
2K	78,06	22,49	22,68
2Cl	70,74	20,40	19,98
2Az	28,00	8,08	8,42
4O	63,84	18,45	»
$Pd(AzO)^2,2KCl$	346,64	100,00	

(Vèzes, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXV, p. 111.)

Détermination cristallographique. — Il constitue de petits prismes clinorhombiques jaune orangé de 123° 41′, isomorphes avec le platodichloronitrite de potassium.

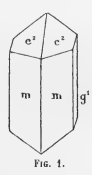


Fig. 1.

Ils sont allongés suivant la zone du prisme, et formés par les faces *m* (110), e^2 (012), et g^1 (010) qui manque souvent; ils sont mâclés parallèlement à *m*. Pas de clivages.

$$a:b:c :: 0,55041:1:0,60334;$$
$$\beta = 76° 31' 30''.$$

	Calculés.	Mesurés.
mm (100) ($1\bar{1}0$)	Fond.	*123° 41′
mg^1 (110) (010)	118° 9′,5	118° 11′
e^2e^2 (012) ($0\bar{1}2$)	Fond.	*147° 18′
e^2g^1 (012) (010)	106° 21′	106° 21′
me^2 (110) (012)	109° 16′	109° 15′
me^2 ($\bar{1}10$) (012)	Fond.	*86° 19′

L'extinction dans g^1 se fait à 8° de l'axe vertical, dans l'angle aigu des axes. Le dichroïsme est notable; dans g^1, les vibrations parallèles à l'allongement donnent une image jaune, les vibrations perpendiculaires donnent une image orangée.

(Dufet, *Bull. Société française de Minéralogie*, t. XV, p. 206.)

DIBROMOAZOTITE DE PALLADIUM ET DE POTASSIUM.

$PdK^2.Br^2(AzO^2)^2$.

SYN. — *Palladodibromonitrite de potassium :* $[Pd\,Br^2(AzO^2)^2]K^2$.

Préparation. — On fait une dissolution concentrée et chaude de pallado-oxalonitrite de potassium; on la traite par une quantité équivalente d'un bromure métallique qui soit capable de fournir un oxalate insoluble, par exemple le bromure de calcium; on porte à l'ébullition. La double décomposition est complète; tout le calcium passe dans le précipité sous forme d'oxalate de calcium et la liqueur, concentrée par évaporation à chaud, abandonne par refroidissement le palladodibromonitrite de potassium :

$$Pd(C^2O^4)(AzO^2)^2K^2 + CaBr^2 = C^2O^4Ca + [PdBr^2(AzO^2)^2]K^2.$$

Propriétés. — Il se présente sous forme de petits prismes d'un rouge brun, qui, sous le microscope, offrent l'aspect d'un parallélogramme dont l'angle aigu est voisin de 80°; ils agissent sur la lumière polarisée et présentent une position d'extinction à 5° environ de l'un des côtés du parallélogramme.

Ils se décomposent sous l'influence de la chaleur en donnant des vapeurs nitreuses et un résidu de palladium, mélangé de bromure de potassium.

La réaction que nous venons d'indiquer est générale. Elle permet d'obtenir, à partir du palladooxalonitrite de potassium, le palladodichloronitrite et le palladodiiodonitrite de potassium déjà obtenus par d'autres voies.

(Vèzes et Loiseleur, *Bulletin de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, Séance du 8 mars 1900.)

DIIODOAZOTITE DE PALLADIUM ET DE POTASSIUM

$Pd\,K^2.I^2(AzO^2)^2$.

SYN. — *Palladodiiodonitrite de potassium :* $[Pd.I^2(AzO^2)^2]K^2$.

Préparation. — On chauffe au bain-marie une solution concentrée d'azotite de potassium et on y ajoute peu à peu de l'iodure palladeux tant qu'elle peut en dissoudre. Lorsqu'elle est saturée, on l'abandonne dans une atmosphère sèche au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle se prenne en une masse de cristaux.

Propriétés. — Aiguilles prismatiques d'un rouge pourpre. Ce sel est peu stable; il se décompose lentement à l'air, surtout à l'air humide; sa solution aqueuse se trouble lentement à 0°, rapidement à la température ordinaire en donnant un dépôt d'iodure palladeux; les acides minéraux étendus, les acides faibles accélèrent cette décomposition; l'hydrogène sulfuré en précipite du sulfure palladeux.

(Rosenheim et Itzig, *Zeit. für anorg. . hem.*, t. XXIII, p. 28.)

AZOTATE DE PALLADIUM.

$Pd(AzO^3)^2$.

PRÉPARATION.

On dissout le palladium dans l'acide azotique concentré (D = 1,35 à 1,40); la dissolution est hâtée si l'on chauffe, ou si l'acide employé renferme des vapeurs nitreuses; les produits nitrés étant complètement chassés, on évapore la solution en consistance sirupeuse ; elle laisse déposer des cristaux par refroidissement.

PROPRIÉTÉS.

Prismes rhombiques allongés, d'un brun jaunâtre, très déliquescents, très solubles dans l'eau s'ils se sont déposés spontanément; mais, s'ils ont été desséchés complètement, qu'ils l'aient été à 30°, à 100° ou à 125°, ils sont difficilement solubles et décomposables par l'eau. La dissolution concentrée de l'azotate palladeux se réduit spontanément à la longue en formant au fond des vases un enduit métallique brillant; la dissolution étendue se décompose plus rapidement et laisse déposer un azotate basique qui renferme la presque totalité du palladium existant dans l'azotate primitif, et qui se redissout difficilement dans l'acide azotique; la précipitation de cet azotate basique est hâtée par l'addition de chlorures ou d'azotates alcalins, comme s'il existait dans la liqueur à l'état colloïdal.

Chauffé à basse température, il donne un oxyde insoluble dans les acides et dans l'eau régale; à température élevée, il donne le métal (Wollaston, Kane, Berzelius, Fischer, *loc. cit.*).

AZOTATE BASIQUE DE PALLADIUM.

La dissolution d'azotate palladeux étendue d'une grande quantité d'eau, ou additionnée d'une trace de potasse ou de soude, laisse déposer un précipité pulvérulent brun foncé dont l'analyse répond à la formule $(PdO)^4Az^2O^5, 4H^2O$. Mis à digérer longtemps avec de l'eau, il finit par perdre tout son acide et se transforme en oxyde palladeux hydraté; suivant l'époque de sa phase de décomposition, il est plus ou moins soluble dans les acides (Kane, *loc. cit.*).

SELS DIVERS.

Comme complément à cette étude, mentionnons seulement pour mémoire quelques réactions qui n'ont pas été étudiées quant à la nature du produit formé, réactions qui sont l'indice de la formation d'une combinaison saline :

L'oxyde palladeux se dissout faiblement dans l'acide **bromique** aqueux (Rammelsberg, *Poggend. Ann.*, t. LV, p. 87).

L'acide **iodique** donne avec le chloropalladite de potassium une petite quantité d'iodure de potassium et un abondant précipité jaunâtre (Pfleischl, *Schweigger Journ.*, t. XLIII, p. 286; Philipp, *Deut. chem. Gesell.*, t. II, p. 149).

Le **phosphate disodique** (Claus), l'**arséniate de potassium** (Berzelius), le **borate de sodium** (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXI, p. 443), mis en solutions aqueuses concentrées et versés dans les dissolutions des sels palladeux, donnent naissance à des précipités jaunâtres qui se forment lentement à froid et rapidement à chaud.

Le **carbonate de potassium** et le **carbonate de sodium** précipitent la dissolution de chlorure palladeux. Le précipité, soluble dans un grand excès réactif, s'en sépare lentement à froid, rapidement à chaud en perdant de l'acide carbonique; mais il retient avec énergie de l'alcali que les lavages à l'eau sont impuissants à lui enlever; primitivement jaune, il devient noirâtre par la dessiccation en même temps qu'il perd tout l'acide carbonique qu'il renfermait. Il est probable que c'est une combinaison plus ou moins dissociable par l'eau d'oxyde palladeux et d'oxyde alcalin.

ACIDE PALLADOOXALIQUE ET PALLADOOXALATES.

En 1842, Kane (*Philos. Trans.*, t. CXXXII, p. 297) obtint en dissolvant l'oxyde palladeux dans l'oxalate acide d'ammonium un corps qu'il considéra comme un oxalate double. Fischer, en 1847 (*Poggend. Ann.*, t. LXXI, p. 443), observa que l'addition d'oxalate neutre de potassium à une dissolution de chlorure palladeux donnait une poudre jaune insoluble : il envisagea celle-ci, sans l'analyser, comme un sel double. Berzelius, au contraire, à la même époque, la considéra comme un oxalate palladeux (*Traité de chimie*, 2e édition française, t. IV, p. 314; 1847).

Ces travaux viennent d'être repris tout récemment par Vèzes et par Loiseleur.

Vèzes a obtenu un palladooxalate de potassium et des palladooxalonitrites. Loiseleur a ensuite montré que ce palladooxalate était le sel de potassium d'un acide complexe : l'acide palladooxalique; il a isolé cet acide et préparé un certain nombre de ses sels.

ACIDE PALLADOOXALIQUE.

$[Pd(C^2O^4)^2]H^2, 6H^2O$.

PRÉPARATION.

On traite une dissolution de palladooxalate d'argent par la quantité strictement équivalente d'acide chlorhydrique; on sépare le chlorure d'argent; on

évapore le liquide filtré à une température voisine de 75°, et aussi rapidement que possible, car il s'altère à la longue sous l'influence de la chaleur et de l'eau. L'acide cristallise par refroidissement.

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise sous forme d'aiguilles fines, d'un jaune clair si le refroidissement est brusque, ou sous forme d'aiguilles volumineuses, d'un jaune brun, groupées en éventail, si le refroidissement est lent. Il agit sur la lumière polarisée. Il est très soluble dans l'eau; il est efflorescent. Sous l'influence de la lumière, il noircit à la longue par suite d'une décomposition en palladium, acide oxalique et anhydride carbonique :

$$Pd(C^2O^4)^2H^2 = Pd + C^2H^2O^4 + 2CO^2;$$

la même décomposition se produit rapidement sous l'action de la chaleur.

C'est un acide bibasique. Traité par la potasse, la soude, la baryte, il donne les palladooxalates correspondants. Traité par le chlorure de potassium ou par le chlorure d'ammonium, il donne naissance aux palladooxalates correspondants avec mise en liberté d'acide chlorhydrique :

$$[Pd(C^2O^4)^2]H^2 + 2KCl = [Pd(C^2O^4)^2]K^2 + 2HCl.$$

(Loiseleur, *Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, Séances des 13 avril 1899 et 9 mars 1900. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXXI, p. 262.)

Analyse :

	Calculé %.	Trouvé %.
Pd	27,04	26,40 — 26,90
C	12,24	12,30

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PALLADOOXALATE DE POTASSIUM.

$$[Pd(C^2O^4)^2]K^2,3H^2O.$$

C'est l'étude des doubles décompositions auxquelles ce composé se prête, ainsi que celle des sels mixtes qu'il forme, qui ont fait soupçonner l'existence d'un acide palladooxalique.

PRÉPARATION.

1° On verse une solution concentrée d'oxalate neutre de potassium dans une solution concentrée et chaude de chloropalladite de potassium, en

employant deux molécules d'oxalate pour une molécule de chloropalladite; la dissolution se décolore presque complètement, et, par le refroidissement, abandonne de fines aiguilles de palladooxalate de potassium :

$$PdCl^4K^2 + 2C^2O^4K^2 = [Pd(C^2O^4)^2]K^2 + 4KCl.$$

2° On fait réagir sur une dissolution de palladonitrite de potassium portée à l'ébullition un excès d'acide oxalique; il y a dégagement de vapeurs nitreuses par suite de la substitution du radical de l'acide oxalique à celui de l'acide nitreux; le palladooxalate cristallise par refroidissement :

$$Pd(AzO^2)^4K^2 + 2C^2O^4H^2 = [Pd(C^2O^4)^2]K^2 + 4AzO^2H.$$

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en fines aiguilles d'un jaune foncé, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Il est assez peu stable sous l'action de la chaleur : ainsi, dès 80° environ, non seulement il perd son eau de cristallisation, mais encore il se décompose en donnant du palladium, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'oxalate de potassium; l'ébullition de ses solutions donne lieu assez rapidement à une décomposition semblable.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique en excès, il se décompose et fournit de l'acide oxalique et du chloropalladite de potassium; chauffé avec un grand excès d'une solution neutre et concentrée d'azotite de potassium, il donne de l'oxalate neutre de potassium et du palladonitrite de potassium; ces réactions, inverses de celles qui ont servi à le former, montrent les liens qui rattachent ce sel à la série des palladosels $PdX^2(MX)^2$ ou PdM^2X^4.

Les deux réactions de formation du palladooxalate donnent un sel identique, ce qui n'a pas lieu pour le platooxalate correspondant; appliquées au sel de platine, elles donnent deux isomères décrits par Söderbaum (*Bull. Soc. chim.* [3], t. XIX, p. 876).

Analyse :

	Calculé.		Trouvé (Vèzes).			
			I	II	III	IV
Pd.......	106,00	25,68	25,72	25,91	»	»
2K........	78,06	18,91	18,68	18,57	»	»
4C........	48,00	11,63	»	»	11,85	11,68
8O........	126,68	30,69	»	»	»	»
$3H^2O$......	53,88	13,09	»	13,43	»	»
$[Pd(C^2O^4)^2]K^2,3H^2O$...	412,62	100,00	»	»	»	»

(Vèzes, *Bull. Soc. chim.* [3], t. XIX, p. 875. *Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, Séances du 17 mars 1898 et du 9 juin 1898.)

PALLADOOXALATE DE SODIUM.

$[Pd(C^2O^4)^2]Na^2,2H^2O$.

PRÉPARATION.

1° On neutralise exactement par la soude la dissolution d'acide palladooxalique ; un excès d'alcali décomposerait le palladooxalate formé, en donnant un dépôt d'hydrate palladeux.

2° On dissout dans une solution concentrée et chaude d'oxalate acide de sodium l'hydrate palladeux récemment précipité :

$$Pd(OH)^2 + 2(C^2O^4H.Na) = [Pd(C^2O^4)^2]Na^2 + 2H^2O.$$

3° On fait réagir sur le palladooxalate d'argent une quantité équivalente de chlorure de sodium, en versant goutte à goutte une dissolution concentrée de ce dernier sel dans une solution chaude de palladooxalate d'argent.

4° On fait bouillir une dissolution de sulfate de sodium, tenant en suspension du palladooxalate de baryum.

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en aiguilles soyeuses, variant du jaune au jaune brun suivant leur grosseur. Il agit sur la lumière polarisée. Il est assez soluble dans l'eau et efflorescent. Il contient trois molécules d'eau; abandonné longtemps dans un exsiccateur à chaux vive, il s'effleurit en perdant une molécule d'eau. Il se décompose sous l'action de la chaleur, vers 200°, en palladium, acide carbonique et oxalate de sodium (Loiseleur, *loc. cit.*).

Analyse :

	$Pd(C^2O^4)^2Na^2,3H^2O$.		$Pd(C^2O^4)^2Na^2,2H^2O$.	
	Calculé °/₀.	Trouvé °/₀.	Calculé °/₀.	Trouvé °/₀.
Pd	27,69	28,30	29,05	29,12
C	12,57	12,64	13,20	13,20
Na	12,07	12,23	»	»

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PALLADOOXALATE D'AMMONIUM.

$[Pd(C^2O^4)^2](AzH^4)^2$.

PRÉPARATION.

On traite la dissolution d'acide palladooxalique par du chlorure d'ammonium; il y a déplacement d'acide chlorhydrique :

$$Pd(C^2O^4)^2H^2 + 2\,AzH^4Cl = [Pd(C^2O^4)^2](AzH^4)^2 + 2\,HCl.$$

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise comme le sel de potassium; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. La chaleur le détruit très facilement en laissant un résidu de palladium. Il parait exister sous plusieurs états d'hydratation différents (Loiseleur, *loc. cit.*).

On ne peut obtenir ce sel comme celui de potassium par double décomposition entre le chloropalladite d'ammonium et l'oxalate neutre d'ammonium; il ne se forme dans ces conditions que du chlorure de palladoammonium :

$$PdCl^2.2\,AzH^4Cl + C^2O^4(AzH^4)^2 = AzH^4Cl + 2\,C^2O^4H^2 + [Pd(AzH^3)^2]Cl^2.$$

On pourrait à la rigueur employer l'oxalate acide d'ammonium, mais, là encore, il se forme du chlorure de palladoammonium dont il est difficile de le séparer par cristallisation :

$$PdCl^2.2\,AzH^4Cl + 2\,C^2O^4.(AzH^4)H = 2\,AzH^4Cl + 2\,HCl + [Pd(C^2O^4)^2](AzH^4)^2.$$
$$PdCl^2.2\,AzH^4Cl + 2\,C^2O^4.(AzH^4)H = 2\,AzH^4Cl + 2\,C^2O^4H^2 + [Pd(AzH^3)^2]Cl^2.$$

Sel anhydre : Pd : calculé = 33,25 %; trouvé = 33,09 %.

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PALLADOOXALATE DE BARYUM.

$[Pd(C^2O^4)^2]Ba,3\,H^2O$.

PRÉPARATION.

On verse par petites portions du bromure de baryum dans une dissolution froide de palladooxalate de potassium; il se forme aussitôt un précipité jaunâtre; on le lave, on l'essore et on le dessèche.

La réaction est assez complexe, car il se forme, en dehors de cette réaction

principale, de l'oxalate de baryum et du chloropalladite de potassium, qui restent dans la dissolution avec le bromure de potassium.

Réaction principale : $Pd(C^2O^4)^2K^2 + BaBr^2 = [Pd(C^2O^4)^2]Ba + 2KBr.$
Réaction secondaire : $Pd(C^2O^4)^2K^2 + 2BaBr^2 = 2C^2O^4Ba + PdK^2Br^4.$

PROPRIÉTÉS.

Poudre cristalline, d'un blanc orangé, agissant sur la lumière polarisée; il est très peu soluble dans l'eau; il exige 2000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

La chaleur le décompose avec incandescence en palladium, oxalate de baryum et acide carbonique. Mis à bouillir avec une dissolution de sulfate de sodium, il donne du palladooxalate de sodium et du sulfate de baryum.

La neutralisation de l'acide palladooxalique par l'eau de baryte ne donne pas le palladooxalate de baryum, mais un précipité orangé, cristallin, insoluble dans l'eau, dont la composition correspond à un composé de palladium beaucoup plus complexe; ce composé se produit encore lorsque l'on verse brusquement une solution concentrée et chaude de palladooxalate de potassium dans une solution chaude de bromure de baryum.

(Loiseleur, *loc. cit.*)

Analyse :

	Calculé °/o.	Trouvé °/o (Loiseleur).				
Pd........	22,34	22,19	22,48	»	»	»
Ba........	29,04	28,82	28,55	28,88	»	»
C.........	10,14	»	»	»	10,10	»
H^2O.......	11,42	»	»	»	»	11,34

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PALLADOOXALATE D'ARGENT.

$[Pd(C^2O^4)^2]Ag^2,3H^2O.$

PRÉPARATION.

On verse une dissolution concentrée et chaude de palladooxalate de potassium dans une dissolution chaude d'azotate d'argent; il se forme un précipité jaunâtre qu'on sépare et qu'on redissout dans l'eau bouillante. Cette dissolution, de même que la liqueur où s'est formé le précipité, laisse déposer par refroidissement le palladooxalate d'argent cristallisé.

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en aiguilles jaune d'or, agissant sur la lumière polarisée. Il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans 180 fois son poids d'eau bouillante.

Le sel sec se décompose dans le voisinage de 170°; ses dissolutions se décomposent dès qu'on les porte l'ébullition.

Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure d'argent et de l'acide palladooxalique.

(Loiseleur, *loc. cit.*)

Analyse :

	Calculé %.	Trouvé % (Loiseleur).		
Pd	19,16	»	19,76	»
Ag	39,14	»	38,45	»
C	8,70	8,79	»	8,83

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PALLADOOXALONITRITES.

Le seul représentant connu de cette classe de sels complexes est le palladooxalonitrite de potassium. Il a été découvert presque simultanément par Rosenheim et Itzig, et par Vèzes et Loiseleur.

PALLADOOXALONITRITE DE POTASSIUM.

$[Pd(C^2O^4)(AzO^2)^2]K^2$.

PRÉPARATION.

1° On dissout dans l'eau à la température du bain-marie le palladonitrite de potassium et on y ajoute de l'acide oxalique en quantité calculée; on emploie pour une molécule de palladonitrite une molécule d'acide oxalique. On chauffe jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses cessent de se dégager et on abandonne la liqueur qui donne des cristaux par refroidissement; on purifie ceux-ci par une deuxième cristallisation dans l'eau bouillante.

(Rosenheim et Itzig, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XXIII, p. 28.)

On a vu plus haut qu'en employant deux molécules d'acide oxalique pour une molécule de palladonitrite, Vèzes avait obtenu le palladooxalate.

2° On mélange des solutions chaudes et concentrées de palladooxalate de potassium et de palladonitrite de potassium, les deux sels étant pris en quantités strictement équivalentes :

$$Pd(C^2O^4)^2K^2 + Pd(AzO^2)^4K^2 = 2\,([Pd(C^2O^4)(AzO^2)^2]K^2).$$

(Vèzes et Loiseleur, *Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, Séance du 8 mars 1900.)

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude (Rosenheim et Itzig).

Sous le microscope, ces aiguilles offrent généralement l'aspect d'un parallélogramme très allongé, dont l'angle aigu est voisin de 70°; elles agissent sur la lumière polarisée, et présentent une position d'extinction à 5° environ de l'un des côtés du parallélogramme.

Chauffé vers 215°, il se décompose brusquement avec dégagement de gaz carbonique en laissant un résidu de palladium et d'azotite de potassium (Vèzes et Loiseleur, *loc. cit.*).

Sa solution, traitée par l'azotate d'argent, fournit un *palladooxalonitrite argentopotassique* sous forme de cristaux plumeux, correspondant à la formule :

$$[Pd(C^2O^4)(AzO^2)^2AgK], 2H^2O.$$

(Loiseleur. *Communication personnelle.*)

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE SOUFRE.

Le palladium s'unit directement au soufre avec dégagement de chaleur et de lumière quand on chauffe le mélange des deux corps, ou quand on fait passer un courant de vapeur de soufre sur le palladium chauffé : la composition du sulfure ainsi obtenu varie suivant la température à laquelle on opère.

SOUS-SULFURE DE PALLADIUM.

Pd^2S.

PRÉPARATION.

1° On mélange intimement 1 partie de sulfure palladeux, ou 2 parties de chlorure de palladoammonium, avec 12 parties d'hydrate de potasse ou de soude, 12 parties de soufre et 6 parties de chlorure d'ammonium; on chauffe et on maintient au rouge vif pendant quinze ou vingt minutes. La masse refroidie est lavée à l'eau pour enlever les sels solubles, entre autres un sulfure double formé par le palladium et le métal alcalin (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 530).

2° On mélange 20 grammes de chlorure de palladoammonium avec 5 grammes de soufre; on introduit ce mélange dans un creuset, on le recouvre d'une couche de borax et on chauffe jusqu'à fusion dans un four à coke. On obtient ainsi un culot métallique, qui serait un sous-sulfure Pd^2S (Rœssler, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. IX, p. 55).

PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'il est fondu, il se présente sous forme d'une masse dure et cassante, dont la cassure fraîche possède une teinte gris verdâtre brillante et un aspect métallique; sa densité à + 15° est égale à 7,303.

Il fond au rouge vif, et perd progressivement du soufre à mesure que la température s'élève. La réduction dans l'hydrogène n'est jamais complète; l'élimination du soufre par le grillage à haute température est toujours imparfaite, et la petite quantité qu'il en retient le rend aigre et cassant; aussi le procédé de purification qu'employait Wollaston, procédé qui consistait à fondre le métal avec du soufre, griller le sulfure à haute température, et attaquer le résidu par l'azotate de potassium fondu, n'avait de raison d'être qu'à cause de l'imperfection des moyens de chauffage employés à cette époque; c'est pourquoi il doit être abandonné. L'affinage par la fusion au chalumeau oxyhydrique enlève bien la totalité du soufre, mais la perte en palladium est considérable.

Les acides ne l'attaquent point; l'eau régale n'a sur lui qu'une action très faible, et seulement peut-être parce qu'il renferme toujours un peu de métal libre (Schneider, *loc. cit.*).

Si, après l'avoir pulvérisé, on le mélange avec dix fois son poids de mousse de palladium, et si l'on fond ce mélange, recouvert de borax, dans un fourneau à vent, on obtient un culot métallique qui, débarrassé de l'excès de palladium par des traitements à l'acide concentré et froid, laisse un résidu insoluble qui est le sous-sulfure primitif Pd^2S cristallisé (Rœssler, *loc. cit.*).

SULFURE PALLADEUX.

PdS.

PRÉPARATION.

1° On chauffe le chloropalladate d'ammonium avec du soufre (Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LXXXVIII, p. 167).

2° On précipite un sel palladeux par l'hydrogène sulfuré, on lave le précipité à l'eau bouillante, et on le dessèche dans le vide sec (Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 454; Fellenberg, *Poggend. Ann.*, t. L, p. 65). On lave successivement le précipité à l'eau, à l'alcool, au sulfure de carbone et à l'éther; on le sèche dans un courant d'acide carbonique à 150° (Petrenko-Kritschenko, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 279).

3° On fait passer un courant d'acide sulfhydrique pur et sec sur du chlorure de palladoammonium bien desséché. A froid, aucune réaction ne s'effectue; vers 70° à 80°, la masse commence à noircir; si l'on chauffe plus fort, il se volatilise du chlorure d'ammonium, et il reste un résidu noir de sulfure palladeux. 100 parties de $Pd(AzH^3)^2Cl^2$ donnent 65,60 parties de PdS (calculé = 65,53) (E. F. Smith et H. F. Keller, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 3373).

PROPRIÉTÉS.

Préparé par voie sèche et fondu à la température de fusion de l'argent, il est d'un blanc bleuâtre, dur, d'aspect métallique; sa cassure est brillante et écailleuse; il est insoluble dans tous les dissolvants (Vauquelin).

Préparé par voie humide, il est brun noirâtre, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et inattaquable par l'acide chlorhydrique; le brome, l'acide azotique, l'eau régale le dissolvent facilement. Chauffé longtemps à l'air, il s'oxyde et se transforme au rouge sombre en un sulfate basique, puis au rouge vif en palladium et soufre (Berzelius, Vauquelin). Chauffé dans un courant de chlore, il donne du chlorure palladeux et du chlorure de soufre (Fellenberg).

Il se dissout à la longue dans un grand excès de cyanure de potassium : ni l'hydrogène sulfuré, ni le sulfure d'ammonium ne précipitent plus de sulfure palladeux de cette dissolution (Béchamp, *Journ. Pharm. et Chim.* [3], t. XXIII, p. 413).

Les différentes conditions de température dans lesquelles on opère pour préparer le sulfure palladeux exercent une influence prépondérante sur la composition du produit obtenu. Ainsi, en précipitant un sel palladeux par l'hydrogène sulfuré, lavant le précipité successivement à l'eau, à l'alcool, au sulfure de carbone, à l'éther et le séchant à 150° dans un courant d'acide carbonique, on obtient un sulfure dont la teneur en soufre est trop élevée (25,54 en moyenne pour 100, au lieu de 23,14 calculé pour PdS). Si l'on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le chloropalladite de potassium chauffé à 190°, on obtient un corps dont la teneur en soufre est intermédiaire entre celle du sulfure PdS et celle du bisulfure PdS^2; porte-t-on la température à 290°, la composition du sulfure se rapproche de celle de PdS si la réaction a été de courte durée, elle est intermédiaire entre PdS et Pd^2S si le sulfure a été longtemps chauffé.

(Petrenko-Kritschenko, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 579.)

En résumé, l'étude des sulfures de palladium renferme beaucoup d'incertitudes et nécessiterait de nouvelles recherches.

	Calculé.		Fellenberg.	Berzelius.	Vauquelin.	Petrenko-Kritschenko (Moyenne).
Pd.......	106,00	76,81	75,65	78,00	80,60	74,46
S........	32,00	23,19	24,35	22,00	19,40	25,54
PdS......	138,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

SULFHYDRATE DE SULFURE PALLADEUX.

$Pd^2S.PdS^2,H^2S = 3PdS,H^2S$.

Si l'on traite le sulfopalladite de potassium ($Pd^2S.PdS^2.K^2S$) ou ($3PdS.K^2S$) par l'acide chlorhydrique concentré, il se détruit sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène ni d'acide sulfhydrique: tout le sulfure alcalin passe à l'état de

chlorure qui reste en dissolution, et il se dépose un corps qui a vraisemblablement pour formule : $Pd^2S.PdS^2,H^2S$ (ou $3PdS,H^2S$), K^2S ayant été remplacé par H^2S.

Ce sulfhydrate, à la vérité, n'a pas été isolé, car il est trop instable : il se transforme dès la température ordinaire, par une simple exposition à l'air, sans perte de soufre, en un produit de décomposition qui a pour formule : $Pd^3S^4 = 2\ PdS,PdS^2$ et que nous avons décrit plus loin sous le nom de sulfure salin de palladium. Le sulfure salin ($PdS^2.2PdS$) ou (Pd^3S^4) ou ($3PdS,H^2S$) dérive du sulfhydrate instable (Pd^2S,PdS^2,H^2S) par suite d'une oxydation incomplète ; les formule suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} Pd^2S.PdS^2,H^2S + O = H^2O + Pd^3S^4 = H^2O + PdS^2.2PdS, \\ 3PdS,H^2S + O = H^2O + Pd^3S^4 = H^2O + PdS^2.2PdS, \end{array}\right.$$

permettent de suivre cette filiation, et de vérifier par la formule du sulfure salin ainsi formé celle du sulfhydrate qui lui donne naissance (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLVIII, p. 625).

SULFOPALLADITES.

Le sulfure palladeux est un sulfure acide, susceptible de s'unir aux sulfures alcalins et au sulfure d'argent, pour former des sulfures doubles ou *sulfopalladites*. Ceux-ci sont d'ailleurs mal connus.

SULFOPALLADITE DE POTASSIUM.

$$Pd^2S.PdS^2,K^2S = 3PdS.K^2S.$$

PRÉPARATION.

On fond au rouge 2 parties de chlorure de palladoammonium ou de sulfure palladeux avec 12 parties d'hydrate de potasse et 12 parties de soufre ; on maintient dix minutes environ au rouge vif et on épuise complètement par l'eau froide le produit de la fusion refroidi ; le sulfopalladite reste comme résidu du traitement.

PROPRIÉTÉS.

Il se présente sous forme de fines aiguilles cristallines, hexagonales, brillantes, d'un bleu violet quand elles sont humides, d'un gris d'acier après dessiccation, insolubles dans l'eau froide ou chaude.

L'analyse donnant les rapports suivants entre les éléments : $Pd^3K^2S^4$, Schneider représente ce corps par la formule $Pd^2S.PdS^2,K^2S$ qui, d'après lui, rend compte des décompositions qu'il subit sous l'influence de l'acide chlor-

hydrique (*Voir: Sulfhydrate de sulfure palladeux*) (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 519-524).

On pourrait aussi représenter les rapports $Pd^3K^2S^4$ par la formule : $3PdS.K^2S$; celle-ci, plus simple, rattacherait alors ce composé au sulfure palladeux, et en ferait un sulfopalladite.

SULFOPALLADITE D'ARGENT.

$Pd^2S.PdS^2,Ag^2S = 3PdS.Ag^2S.$

Lorsqu'on fait réagir sur une molécule de sulfopalladite de potassium deux molécules d'azotate d'argent mis en dissolution étendue, il se forme du sulfopalladite d'argent mélangé d'argent métallique qu'on enlève en le dissolvant au moyen de l'acide azotique étendu.

Si l'on emploie une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent, on obtient le sulfopalladite d'argent seul.

Celui-ci a pour composition $Pd^2S.PdS^2,Ag^2S$ (ou $3PdS.Ag^2S$) et correspond au sulfopalladite de potassium $Pd^2S.PdS^2,K^2S$ (ou $3PdS.K^2S$) qui lui a donné naissance. Il se présente sous forme de lamelles hexagonales d'un gris métallique, insolubles dans l'eau. Il est d'une stabilité remarquable : l'acide azotique ne le dissout pas ; l'eau régale bouillante l'attaque à peine. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il perd du soufre et laisse un mélange d'argent et de sous-sulfure Pd^2S; par le grillage à haute température il absorbe de l'oxygène et se transforme en un mélange de sulfate d'argent et de sulfure palladeux (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLVIII, p. 625).

SULFURE SALIN DE PALLADIUM.

$Pd^3S^4 = PdS^2.2\,PdS.$

Ce composé prend naissance par suite de l'oxydation incomplète du sulfhydrate ($Pd^2S.PdS^2,H^2S$) qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur la dissolution du sulfopalladite de potassium : $Pd^2S.PdS^2,K^2S$ (Schneider). (*Voir : Sulfopalladite de potassium.*)

SULFURE PALLADIQUE.

PdS^2.

Syn. — *Bisulfure de palladium.*

PRÉPARATION.

1° On fond au rouge vif un mélange formé de 1 partie de chloropalladate d'ammonium, 12 parties d'hydrate de soude et 12 parties de soufre. Le produit refroidi est traité par l'eau qui le dissout presque entièrement ; la dissolution

étant acidulée par l'acide chlorhydrique laisse déposer un précipité brun clair qui est un mélange de soufre et de bisulfure de palladium : ce précipité est séché dans le vide sec et traité par le sulfure de carbone pour enlever le soufre.

2° On fond ensemble au rouge vif 1 partie de sulfure palladeux, 12 parties de soude et 12 parties de soufre : la masse refroidie est épuisée par l'alcool qui enlève l'oxyde et le polysulfure alcalins, puis traitée par l'acide chlorhydrique étendu : il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le sulfure palladique se dépose.

PROPRIÉTÉS.

Poudre cristalline brun noirâtre, ayant conservé la forme du sulfure double primitif, inaltérable à l'air. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il se décompose en soufre et sulfure palladeux au rouge sombre, puis plus haut en sous-sulfure qui peut lui-même perdre la plus grande partie du soufre qu'il renferme.

L'acide azotique ne l'oxyde que partiellement en laissant du sulfure palladeux inattaqué; l'eau régale le dissout facilement sans dépôt de soufre.

	Calculé.		Schneider (moyenne).
Pd.............	106,00	62,35	61,40
2S.............	64,00	37,65	38,15
PdS^2.............	170,00	100,00	99,55

(Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 519.)

SULFOPALLADATES.

Le sulfure palladique, comme le sulfure palladeux, est un sulfure acide, susceptible de s'unir aux sulfures alcalins et aux sulfures d'argent pour former des sulfures doubles ou *sulfopalladates*. Leur constitution, comme celle des sulfopalladites, est encore mal connue.

SULFOPALLADATE DE POTASSIUM.

$PdS^2.2K^2S$.

Si l'on chauffe le sulfopalladite de potassium dans un courant d'hydrogène, il perd d'abord de l'acide sulfhydrique, puis du soufre, et ensuite il se décompose en donnant un sulfosel $PdS^2.2K^2S$ soluble dans l'eau, et du palladium métallique; le dédoublement peut se représenter ainsi :

$$2(Pd^2S.PdS^2,K^2S) + 8H = 4H^2S + PdS^2.2K^2S + 5Pd.$$

Ce sulfosel existe dans la dissolution que l'on obtient lorsqu'on traite la matière ainsi chauffée par de l'eau pour en séparer le palladium métallique; mais il n'a pas été obtenu à l'état solide. L'analyse de la dissolution conduit aux rapports PdK^4S^4, ce qui, par analogie avec les formules du sulfopalladate de sodium $PdS^2.K^2S$, et du sulfopalladate d'argent $PdS^2.Ag^2S$, semble démontrer l'existence d'un sulfopalladate de potassium analogue aux deux précédents, mais plus basique : $PdS^4K^4 = PdS^2.2K^2S$ (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 519-524).

SULFOPALLADATE DE SODIUM.

$PdS^2.Na^2S$.

PRÉPARATION.

On le prépare comme le sulfopalladate de potassium ($Pd^2S.PdS^2,K^2S$), mais en employant, pour la même quantité de sel de palladoammonium ou de sulfure palladeux, moitié moins de soufre et de soude. On reprend par de l'eau la masse fondue et refroidie : le sulfosel se dissout en même temps que du monosulfure de sodium. Par des affusions successives d'alcool, on sépare le polysulfure alcalin qui reste dissous, du monosulfure et du sulfosel qui se précipitent simultanément. Ce mélange est essoré dans du papier buvard et desséché dans une atmosphère d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS.

Le mélange de ces deux corps, monosulfure et sulfosel, dont la séparation n'a pu être effectuée par aucun dissolvant, est cristallin, brun rougeâtre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. La solution aqueuse s'oxyde à l'air : il se forme du sulfate de sodium et il se dépose du sulfure palladeux; l'acide chlorhydrique étendu en précipite du bisulfure de palladium. Les analyses, abstraction faite de 74,56 pour 100 de monosulfure de sodium que l'on y dose par une détermination analytique indirecte (qui sera indiquée plus loin à propos de la formation du sulfopalladate d'argent), conduisent à la formule $PdS^2.Na^2S$. Ce sulfosel ne correspond donc pas au sulfosel de potassium (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 519).

SULFOPALLADATE D'ARGENT.

$PdS^2.Ag^2S$.

On introduit dans une dissolution alcoolique d'azotate d'argent le sulfopalladate de sodium pulvérisé : celui-ci se transforme en une poudre cristalline d'un brun noir; on étend la liqueur avec de l'eau, on recueille les cristaux, on les fait digérer avec une solution étendue d'azotate d'argent et on les sèche à 100°.

Il a pour composition $Ag^2S.PdS^2$ et correspond au sulfopalladate de sodium. C'est en formant ce sel par double décomposition qu'on parvient à analyser indirectement le mélange de monosulfure de sodium et de sulfopalladate de sodium dont nous avons parlé plus haut (Schneider, *Poggend. Ann.*, t. CXLI, p. 524).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE SÉLÉNIUM.

La combinaison du palladium avec le sélénium s'effectue à chaud et, comme celle du palladium avec le soufre, est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Le corps ainsi obtenu est blanc et brillant comme de l'argent, aigre, difficile à limer et à travailler; sa cassure est lamelleuse. Il est infusible d'après Berzelius; d'après Zinken, au contraire, il serait très fusible et très apte à recevoir les empreintes. Le grillage, la coupellation, et même l'oxydation au chalumeau oxyhydrique sont impuissants à enlever complètement le sélénium au séléniure de palladium (Berzelius) (Zinken, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XLIV, p. 206).

Le palladium semble, en effet, posséder pour le sélénium une affinité toute particulière, et supérieure à celle des autres métaux précieux. Ainsi, à la Monnaie de Francfort où l'on affine annuellement 250 000 kilogrammes environ d'argent, on arrive à obtenir un régule de palladium qui entraîne avec lui tout le sélénium provenant tant du minerai que de l'acide sulfurique employé à l'affinage. Ce séléniure est séparé par l'acide azotique de l'excès de palladium, et par l'eau régale du platine qui sont entraînés simultanément. Il se présente alors sous forme de lamelles denses, grisâtres, brillantes, ressemblant à l'osmiure d'iridium avec lequel il semble être isomorphe (Rœssler, *Liebig's Ann.*, t. CLXXX, p. 240).

Récemment F. Rœssler a cherché à fixer la formule de ces séléniures.

En chauffant sous une couche de borax, à la température fournie par un fourneau à coke, un mélange de 5 grammes de sélénium et de 10 grammes de chlorure de palladoammonium, on obtient un culot métallique; celui-ci est dur, cassant, possède la fusibilité de l'argent et se dissout dans l'eau régale concentrée et bouillante.

L'auteur lui assigne la formule PdSe.

En employant les proportions de 2 grammes de sélénium pour 60 grammes de chlorure de palladoammonium, et en opérant comme dans le cas précédent, on obtient un culot métallique de palladium, qui tient en suspension une combinaison séléniée. Traité par l'acide azotique froid et concentré, ce culot se dissout partiellement, et il reste des corpuscules irréguliers dont la composition n'est pas constante; on les pulvérise et on les traite à plusieurs reprises par l'acide azotique concentré et froid; ils abandonnent encore du palladium

et laissent une combinaison séléniée insoluble de formule Pd^4S (F. Rœssler, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. IX, p. 31 (p. 56)).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE PHOSPHORE.

1. Le palladium se combine directement et à température peu élevée au phosphore, en donnant une combinaison facilement fusible (Berzelius).

2. L'hydrogène phosphoré donne lieu, dans les dissolutions des sels palladeux, à un dépôt renfermant une combinaison de palladium et de phosphore (Böttger).

Les phosphures de palladium n'ont pas été davantage étudiés.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'ARSENIC.

Le palladium se combine à l'arsenic sous l'influence d'une légère élévation de température avec dégagement de chaleur et de lumière ; le corps ainsi obtenu est fusible et cassant (Chénevix).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'ANTIMOINE.

(Voir *Alliages*, p. 31.)

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE CARBONE.

Le palladium chauffé au rouge blanc dans une cornue garnie de noir de fumée devient cassant sous le marteau (Bréant).

Cette ancienne observation ne permet pas d'admettre que le palladium se combine au carbone, tandis que les expériences de Wöhler, de Th. Wilm, de Boussingault, de Moissan démontrent le contraire.

Le palladium, sous forme d'éponge ou de lame, maintenu dans la flamme d'une lampe à alcool, se gonfle considérablement et se recouvre d'un amas mame-

lonné de carbone. Ce phénomène est dû à la décomposition qu'éprouvent les hydrocarbures résultant de la combustion de la flamme sous l'influence du palladium; ce métal absorbe puis abandonne indéfiniment, par une sorte d'action continue, l'hydrogène qui résulte de leur décomposition et qui brûle sous forme d'eau, tandis que le carbone se dépose petit à petit. Il en est de même si l'on chauffe le palladium dans un courant d'éthylène (Berzelius; Wöhler: *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIV, p. 128).

L'action est plus nette si l'on opère avec le gaz d'éclairage; le carbone ainsi obtenu brûle difficilement, il est vrai, mais sans résidu; et le métal chauffé dans l'hydrogène, puis refroidi dans un courant d'acide carbonique ou d'azote, reprend son poids primitif qui avait subi une augmentation insignifiante. On peut même installer l'expérience d'une façon continue en chauffant le métal dans une série de courants gazeux, d'abord de gaz d'éclairage, puis d'oxygène, enfin d'hydrogène, et laissant refroidir dans un gaz inerte : le palladium a repris son volume et son poids primitifs (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 874; *Société chimique russe*, 10/22 septembre 1881).

Si, dans ces expériences, les gaz employés n'ont pas été soigneusement privés de soufre, de phosphore et d'arsenic, le métal reste cassant.

Moissan a repris ces expériences sous une autre forme, et a montré qu'à des températures où le carbone se combine à certains métaux pour former des carbures, ce corps reste sans action sur le palladium.

On introduit du palladium pulvérisé (et au besoin mélangé avec du charbon de sucre) dans un petit creuset de charbon muni de son couvercle; le tout est disposé dans un autre creuset de même substance rempli de charbon de sucre pulvérisé. On chauffe dans le four électrique pendant dix minutes avec un courant de 300 ampères et de 50 volts. Après refroidissement, le métal est réuni en un seul culot qui n'a pas changé sensiblement de poids et qui a gardé toute sa malléabilité.

Ce culot est attaqué par l'acide azotique concentré ($D = 1,35$); le palladium s'y dissout sans dégagement d'acide carbonique, et il reste un résidu noir, brillant, cristallin, qui est du graphite foisonnant, entièrement transformable en acide graphitique; le poids du graphite inclus représentait de 1,20 à 1,31 pour 100 du poids du culot.

La limaille de ce culot métallique carburé, chauffée de nouveau en présence du carbone, avec un courant de 950 ampères et de 50 volts, dissout un peu plus de carbone, de 2,32 à 2,45 pour 100, mais ne s'y combine pas. Le palladium, comme le platine, l'iridium et le rhodium, dissout donc du carbone à la température du four électrique, mais il l'abandonne avant sa solidification, sans former de combinaison analogue aux carbures métalliques (Moissan, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 16; *Bull. Soc. chim.* [3], t. XV, p. 1292).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE SILICIUM.

Berzelius, en chauffant du palladium au milieu de charbon pulvérisé placé dans un creuset de silice, avait remarqué que le métal fondu renfermait du silicium. Il admettait que la siliciuration s'accomplissait en deux phases : d'abord, le carbone s'unissait au métal, puis il réduisait la silice du creuset, et le silicium prenait sa place dans la combinaison. Boussingault a vérifié le fait en chauffant au rouge blanc des lames de palladium dans un creuset de porcelaine au milieu d'une brasque formée de charbon de sucre et de silice : le métal augmente de 3,43 pour 100 de son poids, devient cristallin et cassant, et renferme du silicium, mais pas de carbone.

Mais Boussingault donne de ce phénomène une autre explication, car, en répétant l'expérience avec du palladium et du charbon de sucre seulement, le métal conserve toutes ses propriétés physiques et ne subit qu'une augmentation de poids insignifiante. Pour lui, c'est le carbone qui exerce sur la silice une action réductrice, et le silicium qui en résulte se combine directement au palladium. Si, dans la première opération, c'est-à-dire lorsqu'on chauffe le palladium avec un mélange de silice et de charbon, le mélange refroidi dans un gaz inerte ne renferme pas dans sa masse de silicium libre, c'est que ce métalloïde est entraîné par les gaz, parmi lesquels domine l'oxyde de carbone; on parvient en effet à saisir et arrêter ce silicium en maintenant au-dessus de la brasque d'où il émane une lame de platine qui le retient à l'état de siliciure de platine (Boussingault, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. VIII, p. 145-176; t. XV, p. 98; *Bull. Soc. chim.* [2], t. XXVI, p. 265).

Les expériences de Moissan, rapportées plus haut, mettent hors de doute l'action réductrice du carbone sur la silice et confirment pleinement l'hypothèse de Boussingault (Moissan, *Le Four électrique*, p. 353).

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC LE CYANOGÈNE.

CYANURE PALLADEUX.

$Pd(CAz)^2$.

PRÉPARATION.

On précipite un sel palladeux, le chlorure ou un chlorure double de préférence, dont la dissolution doit être neutre, par le cyanure de mercure. On pourrait employer le cyanure de potassium, mais il faut prendre garde que le moindre excès de ce sel dissoudrait le cyanure palladeux précipité. On lave le précipité et on le dessèche à 100° (Wollaston).

PROPRIÉTÉS.

Précipité gélatineux, blanc jaunâtre lorsque la précipitation s'effectue en solution concentrée, blanc si la liqueur est étendue; il est insoluble dans l'eau. L'acide cyanhydrique concentré le dissout et l'abandonne par évaporation; les cyanures alcalins le dissolvent en donnant un cyanure double ou palladocyanure; l'ammoniaque le dissout en le décomposant et en donnant naissance à un cyanure de palladoammonium; il est insoluble dans un excès de cyanure de mercure. Calciné à l'abri de l'air, il dégage du cyanogène et laisse du palladium métallique; le grillage le décompose et le résidu est constitué par un mélange de palladium et d'oxyde palladeux ou de palladium métallique, suivant les conditions de température. C'est le seul cyanure métallique dont le métal ne puisse être déplacé par l'oxyde mercurique. Son insolubilité et sa stabilité en font un excellent procédé de séparation du palladium d'avec les autres métaux du platine (Wollaston, *loc. cit.*; Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 454; Fehling, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 110; Rammelsberg, *Poggend. Ann.*, t. XLII, p. 137).

Les palladocyanures sont isomorphes avec les platinocyanures correspondants.

PALLADOCYANURE DE POTASSIUM.

$$\begin{cases} Pd(CAz)^2.2(KCAz),3H^2O. \\ Pd(CAz)^2.2(KCAz),H^2O. \end{cases}$$

Préparation. — On le prépare en dissolvant dans une solution concentrée de cyanure de potassium le cyanure palladeux, l'oxyde palladeux hydraté, ou le chloropalladite d'ammonium, ou bien encore le chlorure de palladoammonium, ou même la mousse de palladium (il se dégage, dans ce dernier cas, de l'hydrogène et la liqueur renferme de l'hydrate de potasse). L'évaporation de ces dissolutions donne le sel double.

Propriétés. — Il cristallise tantôt avec trois molécules d'eau, tantôt avec une seule. Il se présente alors: dans le premier cas, sous forme de prismes incolores, efflorescents, transparents, isolés ou réunis en trémies, appartenant au système monoclinique; dans le second cas, sous forme de lamelles nacrées, blanches, efflorescentes. La production de ces deux variétés a lieu, sans doute, suivant la température à laquelle la cristallisation s'effectue.

Par l'action du chlore, des acides, et même par l'exposition prolongée à l'air, il laisse déposer du cyanure palladeux; l'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles le transforment en sulfure palladeux; les solutions d'argent, de cuivre, de plomb donnent par double décomposition des précipités qui sont des palladocyanures; le zinc et les autres métaux électro-positifs en séparent le palladium métallique (Rœssler, *Zeit. für Chem.*, nouv. série, t. II, p. 175).

(Vidau, *Journ. Pharm. et Chim.* [4], t. XXII, p. 325.)

Détermination cristallographique :

Cristaux clinorhombiques :

$a : b : c :: 1,95 : 1 : 2,385.$
$\beta = 73^\circ\ 0'$

		Calculés.		Mesurés.
mm	(110) (1$\bar{1}$0)	56° 24′	—	56° 21′
mh[1]	(110) (100)	Fond.	—	*118° 12′
mp	(110) (001)	Fond.	—	* 97° 57′
e[1]*e*[1]	(011) (0$\bar{1}$1)	48° 0′	—	»
e[1]*p*	(011) (001)	Fond.	—	*114° 0′
ph[1]	(001) (100)	107° 0′	—	107° 3′

(Rammelsberg, *Poggend. Ann.*, t. XLII, p. 137.) (1)

PALLADOCYANURE D'AMMONIUM.

On n'a pu, jusqu'à présent, l'obtenir cristallisé, à cause de son instabilité. Toutes les circonstances dans lesquelles il se forme donnent naissance finalement à du cyanure de palladoammonium.

PALLADOCYANURE DE SODIUM.

{ $Pd(CAz)^2.2(NaCAz),3H^2O.$
{ $Pd(CAz)^2.2(NaCAz),H^2O.$

On le prépare comme le sel de potassium correspondant. Comme lui, il cristallise, tantôt avec $3H^2O$, tantôt avec H^2O seulement, et appartient dans ce dernier cas au système monoclinique; ces deux sortes de cristaux sont incolores, non efflorescents (Rœssler, *loc. cit.*).

PALLADOCYANURE DE BARYUM.

$Pd(CAz)^2.BaC^2Az^2,4H^2O.$

Préparation. — Ce sel s'obtient : 1° en faisant digérer, à chaud, le palladocyanure de cuivre obtenu par double décomposition et bien lavé, avec de l'hydrate de baryte jusqu'à ce que tout l'oxyde de cuivre se soit séparé. La

(1) Ces angles sont ceux que forment les faces entre elles; dans quelques notations on emploie les angles de normales; il suffirait alors de remplacer par leurs suppléments les angles ci-dessus énoncés.

Cette observation s'applique à toutes les déterminations cristallographiques qui figurent dans cet ouvrage et qui ont été toutes transformées dans le même système. (E. L.)

liqueur filtrée est débarrassée de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, filtrée de nouveau et évaporée (Rœssler, *loc. cit.*) ;

2° En faisant réagir l'acide cyanhydrique sur un mélange renfermant molécules égales de carbonate de baryum et de cyanure de palladium, tous deux mis en suspension dans l'eau (Weselsky, *Deut. chem. Gesell.*, t. I, p. 588).

Propriétés. — Cristaux incolores, volumineux, inaltérables à l'air; de tous les palladocyanures c'est celui qui cristallise le mieux.

Détermination cristallographique :

Cristaux clinorhombiques :

$a : b : c$ :: 0,86,34 : 1 : 0,4858.
$\beta = 76° 22'$.

(Keferstein, *Poggend. Ann.*, t. XCIX, p. 282.)

PALLADOCYANURE DE CALCIUM.

$Pd(CAz)^2.CaC^2Az^2,4H^2O$.

On le prépare en chauffant le cyanure de palladium avec de l'acide cyanhydrique et de la chaux jusqu'à ce que l'excès de cyanure de calcium se soit décomposé.

Cristaux blancs, groupés en faisceaux (Rœssler, *loc. cit.*).

PALLADOCYANURE DE MAGNÉSIUM.

$Pd(CAz)^2.MgC^2Az^2,4H^2O$.

On le prépare comme le sel précédent.

Aiguilles soyeuses, incolores. Il est isomorphe avec le platinocyanure correspondant; aussi peut-il cristalliser simultanément avec lui d'une dissolution remfermant les deux sels. Dans certaines conditions, les deux sels doubles se combinent et donnent des cristaux incolores ayant pour formule :

$$[Pt(CAz)^2.MgC^2Az^2] + [Pd(CAz)^2.MgC^2Az^2]. + 14H^2O.$$

(Rœssler, *loc. cit.*)

En raison de l'isomorphisme des deux cyanures, ces cristaux pourraient bien n'être qu'un mélange et non une combinaison.

ACIDE PALLADOCYANHYDRIQUE.

Les essais tentés en vue d'obtenir cet acide n'ont pas abouti : la décomposition du palladocyanure de plomb par l'acide sulfhydrique, celle du palladocyanure d'argent par l'acide chlorhydrique, celle du palladocyanure de baryum par l'acide sulfurique, donnent respectivement du sulfure de plomb et du sulfure de palladium, du chlorure d'argent et du cyanure de palladium, du sulfate de baryum et du cyanure de palladium.

ACIDE PALLADOPERCYANHYDRIQUE.

On n'a pas pu obtenir non plus cet acide, ni même ses sels. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution du palladocyanure de potassium, la liqueur s'échauffe en se colorant en brun, puis elle se prend par le refroidissement en une masse de cyanure palladeux, tandis que les eaux mères renferment le palladocyanure primitif. On peut exprimer la réaction par ces deux équations :

$$3\{Pd(CAz)^2.2(KCAz)\} + 2Cl^2 = PdCl^2.2KCl + 2\{Pd(CAz)^4.2(KCAz)\}.$$

$$[Pd(CAz)^4.2(KCAz)] + PdCl^2.2KCl = Pd(CAz)^2.2(KCAz) + Pd(CAz)^2 + 2KCl + Cl^2.$$

(Rœssler, *loc. cit.*)

SULFOCYANATE DE PALLADIUM.

Le sulfocyanate palladeux, $Pd(CAzS)^2$, prendrait naissance, d'après Kern (*Chem. News*, t. XXXII, p. 242), lorsqu'on mélange la solution d'azotate ou de chlorure palladeux avec le sulfocyanate de potassium ou d'ammonium.

On a obtenu le sulfocyanate double de potassium et de palladium cristallisé (Croft, *Chem. News*, t. XVI, p. 53). Il constitue de gros cristaux rouge rubis, anhydres, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La chaleur les fait fondre en les décomposant. L'acide azotique les décompose en donnant une combinaison de palladium qui est incolore et qui ne renferme pas de soufre, mais qui n'a pas été davantage étudiée.

DÉRIVÉS AMMONIÉS DU PALLADIUM.

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur les sels de palladium, il se forme, suivant les conditions de l'expérience, une ou plusieurs combinaisons dans lesquelles le palladium se substitue en partie à l'hydrogène de l'ammonium : dans ces combinaisons, les propriétés ordinaires propres aux deux éléments ont disparu et ne se manifestent à nouveau que par suite de la destruction de la molécule elle-même.

Le premier composé de cette espèce a été découvert par Vauquelin en 1814. L'étude en a été reprise et développée par Fehling et par Fischer. Elle a été complétée et systématisée par H. Müller, qui a démontré la fonction basique de ces sortes de combinaisons, et qui leur a donné le nom de palladamines et de palladodiamines par analogie avec les platinamines et les platinodiamines. On a fait voir ensuite que les amines, les phosphines, les arsines, qui sont des bases analogues à l'ammoniaque, se comportaient de la même façon qu'elle vis-à-vis du palladium, pour donner des combinaisons entièrement comparables (H. Müller, Carey-Lea, Cahours et Gal).

La manière la plus simple de concevoir la constitution de ces dérivés, consiste à les assimiler aux composés correspondants du platine appelés *bases de Reiset*, théorie qui a été proposée pour eux par Reiset, complétée par Blomstrand et développée ensuite par Clève.

I. — Les dérivés ammoniés du palladium sont de deux espèces : 1° les dérivés du palladoammonium; 2° les dérivés du palladodiammonium. Les premiers renferment deux atomes d'azote; les seconds, pour la même quantité de palladium et de chlore que celle qui existe dans les premiers, renferment quatre atomes d'azote. Tous deux se rattachent au type PdX^2 ; ils dérivent du palladium divalent et de l'azote pentavalent.

1° Supposons que deux ammoniums AzH^4 soudés ensemble perdent chacun un atome d'hydrogène et, par suite, deux valences : ces deux atomes d'hydrogène pourront être remplacés par un atome de palladium divalent; on aura ainsi le *palladoammonium* radical, analogue à l'ammonium dont la formule serait doublée. Ce radical possédera encore les deux valences primitivement libres des deux ammoniums monovalents primitifs : il sera divalent, et pourra former un chlorure du type MCl^2, un oxyde du type MO, des sels, etc. :

$$Pd \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - \\ \diagdown AzH^3 - \end{array} \qquad Pd \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - Cl \\ \diagdown AzH^3 - Cl. \end{array} \qquad Pd \begin{array}{l} \diagup AzH^3 - OH \\ \diagdown AzH^3 - OH. \end{array}$$

Palladoammonium. — Chlorure de palladoammonium. — Hydrate d'oxyde de palladoammonium.

2° Supposons que dans le palladoammonium les deux valences restées libres soient saturées non plus par deux éléments monovalents, mais par deux autres

ammoniums ayant perdu chacun un atome d'hydrogène, nous aurons un nouveau radical : le *palladodiammonium*, qui, lui aussi, sera divalent et pourra former un chlorure, un oxyde, des sels, etc., comme le palladoammonium :

$$\underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} AzH^3 - AzH^3 - \\ AzH^3 - AzH^3 - \end{matrix} \right.}_{\text{Palladodiammonium.}} \qquad \underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} AzH^3 - AzH^3 - Cl \\ AzH^3 - AzH^3 - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de palladodiammonium.}}$$

II. — Les amines, qui résultent de la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène de l'ammoniaque, se comportent de la même façon vis-à-vis du palladium :

$$\underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} C^2H^7Az - Cl \\ C^2H^7Az - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de pallado-éthylammonium.}} \qquad \underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} C^6H^7Az - Cl \\ C^6H^7Az - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de pallado-phénylammonium.}}$$

$$\underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} C^2H^7Az - AzH^3 - Cl \\ C^2H^7Az - AzH^3 - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de palladoammonium-éthylammonium.}} \qquad \underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} C^2H^7Az - C^2H^7Az - Cl. \\ C^2H^7Az - C^2H^7Az - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de pallado-diéthyl-ammonium.}}$$

Il en est de même pour les diamines. Tel est le chlorure palladoéthylènediammonique :

$$[Pd(C^2H^4)Az^2H^4)^2]Cl^2.$$

Tels sont les dérivés ammoniés les plus connus du palladium. On voit qu'ils sont loin d'être aussi nombreux que ceux de la série du platine. On a toutefois préparé un sel, le trichlorosulfite de palladotriammonium $[Pd(Cl^3SO^3)AzH^4)^3]$ analogue à l'un des sels que Birnbaum a décrits pour le platine.

III. — IV. — Les phosphines et les arsines se comportent comme les amines, leurs analogues :

$$\underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} Ph(C^2H^5)^3 - Cl \\ Ph(C^2H^5)^3 - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de pallado-triéthylphosphonium.}} \qquad \underbrace{Pd \left\langle \begin{matrix} As(C^2H^5)^3 - Cl \\ As(C^2H^5)^3 - Cl. \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorure de pallado-triéthylarsium.}}$$

V. — A la suite de ces combinaisons dérivant du chlorure palladeux, c'est-à-dire du palladium divalent, viennent s'en ranger d'autres qui dérivent du chlorure palladique, c'est-à-dire du palladium tétravalent. Tels sont les composés palladipyridiques :

$$\underbrace{[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^4.}_{\text{Chlorure de palladipyridinium.}} \qquad \underbrace{[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2Br^2.}_{\text{Chlorobromure de palladipyridinium.}}$$

La constitution de ces bases rapproche le palladium du platine : elles sont, en effet, les analogues des bases de Reiset : la palladamine correspondant à la deuxième base de Reiset, et la palladodiamine à la première. On ne connaît

pas encore, dans l'histoire chimique du palladium, de composés correspondant soit aux bases de Gerhardt, soit aux sels de Blomstrand, de Clève, de Ræwsky, etc.

On ne connaît pas non plus de dérivés correspondant soit aux bases de Gros, soit aux dérivés ammoniés de l'iridium de Palmaër, soit aux dérivés ammoniés du rhodium de Jörgensen, dans lesquels une partie soit du chlore, soit du radical qui achève la saturation, fait partie intégrante de la molécule ammoniacale complexe : dans les dérivés ammoniés du palladium, tout le chlore peut faire double décomposition avec les sels d'argent, le radical ammonié restant combiné au radical de l'acide du sel d'argent ; c'est ce qui différencie le palladium de l'iridium et du rhodium.

Le palladoammonium, le palladodiammonium, pas plus que les radicaux palladométhylammonium, palladophénylammonium, etc., ne sont connus à l'état de radicaux isolés.

Les travaux de H. Müller auxquels nous renvoyons dans le cours de cet ouvrage se trouvent : *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVI, p. 341-368; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LIX, p. 29-51 ; *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XL, p. 321-327 ; *Inaugural dissertation*, Göttingen (1853).

VI. — Enfin les sulfines ou éthers sulfhydriques neutres, donnent aussi les dérivés comparables aux précédents dans lesquels l'éther sulfhydrique remplace l'ammoniaque :

$Pd[(CH^3)^2S]^2Cl^2$.
Chlorure de palladométhylsulfine.

$Pd[(C^4H^9)^2S]^2Br^2$.
Bromure de palladobutylsulfine.

I. — COMBINAISONS DÉRIVÉES DE L'AMMONIUM.

A. — DÉRIVÉS DU PALLADOAMMONIUM.

On prépare les dérivés du palladoammonium : 1° directement en saturant l'hydrate de la base par un acide; 2° par double décomposition, par exemple entre le chlorure et un sel d'argent, ou entre le sulfate et un sel de baryum ; 3° en décomposant partiellement les sels de palladodiammonium qui abandonnent facilement deux molécules d'ammoniaque.

L'action de l'ammoniaque en excès sur un sel palladeux donne toujours un sel de palladodiammonium, et, en additionnant celui-ci du même acide que celui qui entre dans sa constitution, il se forme un sel de palladoammonium qui se précipite; mais ce mode de préparation ne convient qu'au chlorure, au bromure et à l'iodure qui sont insolubles; les autres sels étant solubles resteraient dans la liqueur avec le sel ammoniacal formé. Si l'on ne mettait

pas en présence du sel palladeux un excès d'ammoniaque, il se formerait des mélanges, et entre autres une combinaison du sel de palladodiammonium avec le sel palladeux, combinaisons qui ont été prises à tort pour des isomères du sel de palladoammonium; c'est ainsi que le sel vert de Magnus est au chlorure de la première base de Reiset, ce que le chlorure rouge de palladamine de Vauquelin est au chlorure jaune de palladamine de Fischer.

Les sels de palladoammonium possèdent des propriétés physiques très différentes les unes des autres quant à la couleur et à la solubilité dans l'eau. Ils sont assez stables; les acides ne les décomposent qu'à la longue; l'ammoniaque les transforme en sels de palladodiammonium.

FLUORURE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]Fl^2$.

PRÉPARATION.

On délaye dans l'eau le chlorure de palladoammonium et on le traite par une dissolution concentrée de fluorure d'argent. La liqueur surnageante renferme le fluorure de palladoammonium; on la sépare du précipité constitué par le chlorure d'argent et par le reste du chlorure de palladoammonium qui doit être employé en excès.

PROPRIÉTÉS.

On n'a pas isolé ce sel. Si l'on abandonne sa dissolution à l'évaporation spontanée, elle donne des cristaux de fluorure de palladodiammonium; si on la chauffe, elle se trouble subitement vers 60°-70°, dégage de l'ammoniaque et laisse déposer un corps brunâtre renfermant du fluor. La dissolution surnageante ronge le verre; l'acide chlorhydrique la décompose et donne lieu à un précipité de chlorure de palladoammonium (H. Müller).

CHLORURE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]Cl^2$.

On a envisagé comme représentant deux modifications isomériques du chlorure de palladoammonium, et décrit comme telles, deux composés qui prennent naissance dans des conditions à peu près identiques et qui possèdent la même formule empirique. L'un est rouge : il a été découvert par Vauquelin (*Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LXXXVIII, p. 184) qui l'obtint sous la forme d'un précipité couleur de chair en mélangeant une dissolution moyennement concentrée de chlorure palladeux avec de l'ammoniaque en très léger excès; l'autre est jaune : il a été obtenu par Fischer (*Poggend. Ann.*, t. LXXI, p. 431) en dissolvant la combinaison rouge dans l'ammoniaque, et en acidulant ensuite

fortement par l'acide chlorhydrique cette dissolution d'où la combinaison jaune se précipite. Enfin, Fehling (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 110) a montré que la combinaison rouge, chauffée à 100°, se transforme en une substance jaune identique avec le corps obtenu par Fischer.

En réalité ce sont des composés fort dissemblables, et la transformation de la modification rouge en la modification jaune n'est qu'une transformation isomérique apparente. En effet, toutes les fois que le chlorure palladeux est traité par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le palladium et redissoudre complètement le précipité primitivement formé, le corps qui se dépose est constitué par une combinaison du chlorure de palladodiammonium avec le chlorure palladeux. Si, au contraire, on emploie un grand excès d'ammoniaque, c'est le chlorure de palladodiammonium qui prend naissance et reste dissous ; ensuite, quand on acidule la dissolution par un excès d'acide chlorhydrique, ce chlorure est décomposé : il se forme du chlorure d'ammonium et du chlorure de palladoammonium qui, étant insoluble, se précipite :

$$Pd(AzH^3)^4Cl^2 + 2HCl = 2AzH^4Cl + Pd(AzH^3)^2Cl^2.$$

De plus, les sels de palladodiammonium chauffés avec un sel palladeux se transforment en sels de palladoammonium :

$$Pd(AzH^3)^4Cl^2 + PdCl^2 = 2[Pd(AzH^3)^2Cl^2].$$

Ces considérations expliquent comment la modification jaune, ou véritable chlorure de palladoammonium $Pd(AzH^3)^2Cl^2$, a pu prendre naissance aux dépens de la modification rouge qui est une combinaison de chlorure de palladodiammonium et de chlorure palladeux ($Pd(AzH^3)^4Cl^2 + PdCl^2$) soit par le procédé de Fischer, c'est-à-dire en précipitant par un acide la combinaison rouge dissoute dans l'ammoniaque et par conséquent transformée en chlorure de palladodiammonium, soit par le procédé de Fehling, c'est-à-dire en chauffant à 100° cette combinaison rouge, ce qui revient à chauffer un sel de palladodiammonium avec un sel palladeux.

Le bromure et l'iodure de palladoammonium et ceux de palladodiammonium présentent dans leur préparation des particularités semblables à celles qu'offrent les chlorures de palladoammonium et de palladodiammonium, particularités que l'on attribuait également à tort à l'isomérie, mais que l'on explique aujourd'hui par des raisons analogues à celles qui viennent d'être exposées.

Le chlorure de palladoammonium existe anhydre et hydraté : le premier est celui que l'on obtient toujours lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la dissolution du chlorure palladeux traitée à l'ébullition par un grand excès d'ammoniaque ; le second ne se forme que quand la dissolution au sein de laquelle il peut prendre naissance réalise des conditions particulières de composition.

I. — CHLORURE DE PALLADOAMMONIUM ANHYDRE.

$[Pd(AzH^3)^2]Cl^2$.

SYN. — *Chlorure jaune de palladamine.*

PRÉPARATION.

1° La dissolution aqueuse de chlorure palladeux est additionnée d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour que le précipité rougeâtre primitivement formé (1) se soit complètement redissous; une légère élévation de température favorise la dissolution. On évapore à sec et on lave le résidu à l'eau; mais il est préférable de chasser par la chaleur la plus grande partie de l'ammoniaque, puis, la liqueur étant refroidie, de l'aciduler par un très léger excès d'acide chlorhydrique. La poudre jaune ainsi obtenue est lavée à l'eau et séchée à 100°-105°. Il faut éviter, si la quantité d'ammoniaque à saturer est trop considérable, l'échauffement de la liqueur, ainsi que l'emploi d'une trop grande quantité d'acide chlorhydrique, le chlorure de palladoammonium étant partiellement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

On peut substituer au chlorure palladeux un chlorure double soluble, ou employer soit les eaux mères de la préparation du chlorure de palladodiammonium, soit la dissolution de la pseudo-modification rouge de Vauquelin dans l'ammoniaque (Fischer, H. Müller, *loc. cit.*).

2° Il prend naissance dans la réaction de l'oxalate acide d'ammonium sur le chloropalladite d'ammonium, en même temps que le palladooxalate d'ammonium.

Lorsqu'on fait réagir l'oxalate *neutre* d'ammonium sur le chloropolladite d'ammonium, il se précipite uniquement du chlorure de palladoammonium; c'est même un mode avantageux de préparation de ce corps (*Voir* p. 73) :

$$PdCl^2 . 2AzH^4Cl^2 + C^2O^4(AzH^4)^2 = 2\,AzH^4Cl + 2\,C^2O^4H^2 + [Pd(AzH^3)^2]Cl^2.$$

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PROPRIÉTÉS.

Le chlorure de palladoammonium est une poudre jaune, cristalline, qui sous le microscope paraît formée d'octaèdres brillants dérivés du cube. Sous l'influence de la chaleur rouge, ce sel laisse dégager d'abord de l'ammoniaque, puis du chlorhydrate d'ammoniaque, et laisse un résidu de palladium métallique grisâtre et très poreux (Berzelius). Il ne se dissout que très faiblement

(1) Ce précipité rougeâtre (modification rouge de Vauquelin) renferme la combinaison $[Pd(AzH^3)^4Cl^2 + PdCl^2]$; un excès d'ammoniaque la transforme en deux molécules de chlorure de palladodiammonium $2[Pd(AzH^3)^4Cl^2]$.

dans l'eau : ce liquide saturé à 16° en renferme 0,260 pour 100 de son poids d'après Lampadius, et 0,304 pour 100 d'après H. Müller. Une ébullition prolongée avec une grande quantité d'eau lui fait subir une légère décomposition, il se dégage de l'ammoniaque et la dissolution renferme du chlorure palladeux (H. Müller).

Le chlore réagit sur le sel mis en suspension dans l'eau et donne, suivant les conditions de l'expérience, des produits différents. Si l'on opère à chaud, sous l'influence du chlore et de l'ammoniaque qui provient de la destruction d'une partie de la molécule, la combinaison $[Pd(AzH^3)^4Cl^2 + PdCl^4]$ prend d'abord naissance, puis, l'ammoniaque se détruisant progressivement sous l'influence du chlore, il se forme successivement du chloropalladite d'ammonium, du chlorure palladeux et enfin du chlorure palladique, pendant qu'il se dégage des produits chlorés de l'azote (H. Müller); si l'on opère à froid, il se forme ce produit que H. Sainte-Claire Deville et Debray considéraient comme un sesquichlorure de palladium ammoniacal, et qui est en réalité une combinaison du chlorure de palladodiammonium avec le chlorure palladeux. L'acide chlorhydrique concentré et chaud le dissout (Fischer); l'acide azotique agit de même (Fehling); ces dissolutions présentant les mêmes caractères que celles du chlorure ou de l'azotate palladeux, il est probable que le sel est décomposé dans ces conditions. Il se dissout dans l'eau saturée d'acide sulfureux (Croft): les produits qui résultent de cette réaction ne sont pas connus. La potasse en dissolution concentrée le dissout sans dégagement d'ammoniaque, en donnant un liquide légèrement coloré en jaune. L'ammoniaque froide le dissout en grande quantité: cette dissolution est incolore; lorsqu'on la sature par les acides, ceux-ci précipitent la plus grande partie du chlorure de palladoammonium inaltéré; l'acide chlorhydrique seul le précipite en totalité. L'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium donnent dans sa dissolution ammoniacale un précipité rouge orangé qui se transforme rapidement en sulfure palladeux (Croft, *Chem. News*, XVI, p. 53).

La solubilité du chlorure de palladoammonium dans l'ammoniaque et son insolubilité dans l'acide chlorhydrique, ainsi que la facilité de sa préparation, en font un moyen précieux d'isoler et de purifier les combinaisons du palladium. On doit toutefois noter ce fait peu connu, c'est que le cuivre qui accompagne fréquemment le palladium est entraîné en quantité assez notable dans le précipité de chlorure de palladoammonium; il faut, pour éviter cet inconvénient, opérer la précipitation au moyen de l'acide sulfurique; mais alors on obtient un rendement bien moindre, une partie du palladium reste dissoute; il est préférable encore de prendre le sulfate de palladoammonium comme intermédiaire au lieu du chlorure.

	Calculé.		Trouvé.		
			Fehling.	Berzelius.	Lampadius.
Pd..........	106,00	50,30	50,35	50,00	50,27
2Az..........	28,00	13,28	13,12	»	»
6H..........	6,00	2,84	3,22	»	»
2Cl..........	70,74	33,58	32,83	»	»
$Pd(AzH^3)^2Cl^2$...	210,74	100,00	99,52		

Détermination cristallographique :

Prismes quadratiques, formés des faces p (001), a^1 (101) dominantes, m (111), a^2 (102).

$$\frac{c}{a} = 1,60345.$$

	Calculés.	Mesurés.
pa^1 (001) (101)	Fond.	*121° 57′
a^1a^1 (101) $(10\bar{1})$	116° 6′	116° 7′
pa^2 (001) (102)	141° 17′	141° 16′
a^1a^2 (101) (102)	160° 40′	160° 40′
a^1m (101) (110)	126° 52′	126° 52′
a^1a^1 (101) (011)	106° 16′	106° 16′,5
a^2m (102) (110)	116° 15′	116° 20′
a^2a^2 (102) (012)	127° 30′	127° 29′

(Dufet, *Bull. Soc. française de Minéralogie*, t. XVIII, p. 419.)

II. — CHLORURE DE PALLADOAMMONIUM HYDRATÉ.

$[Pd(AzH^3)^2]Cl^2,H^2O$.

PRÉPARATION.

1° On délaye le chlorure de palladoammonium anhydre dans une petite quantité d'alcool, puis on ajoute un excès d'ammoniaque concentrée de façon à le dissoudre ; on évapore au bain-marie (90°) pour chasser l'ammoniaque et on laisse refroidir ; il se dépose tout d'abord un mélange de chlorure de palladoammonium anhydre et de chlorure de palladodiammonium, puis à la longue, par évaporation spontanée, du chlorure de palladoammonium hydraté.

(Baubigny, *Ann. der Pharm. und Chem.*, *Supp.*, t. IV, p. 253.)

2° Suivant les conditions dans lesquelles on se place pour faire réagir l'oxalate neutre d'ammonium sur le chloropalladite d'ammonium (*Voir* p. 73), on obtient quelquefois le chlorure de palladoammonium hydraté.

(Loiseleur, *Communication personnelle.*)

PROPRIÉTÉS.

Prismes quadratiques volumineux, terminés par des octaèdres quadratiques. Ils sont d'un jaune clair, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Ils s'effleurissent à l'air et perdent complètement toute leur eau de cristallisation à 90° ; ainsi déshydraté, ce sel devient insoluble dans l'eau comme le chlorure anhydre, et ne peut plus s'hydrater de nouveau ; la dissolution aqueuse portée à l'ébullition se trouble par suite du dépôt du chlorure anhydre, le chlorure hydraté, à la manière de plusieurs sels, devenant anhydre au sein même de l'eau.

A 140° il perd de l'ammoniaque, puis, à température plus élevée, du chlorhydrate d'ammoniaque, en laissant un résidu de palladium métallique.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, versés dans sa dissolution, en précipitent du chlorure de palladoammonium anhydre; la soude en sépare de l'hydrate d'oxyde de palladoammonium sans dégagement d'ammoniaque (Baubigny, *loc. cit.*).

	Calculé.		Baubigny.
Pd	106,00	46,35	45,90
$2AzH^3$	34,00	14,86	»
2Cl	70,74	30,92	30,50
H^2O	17,96	7,87	7,80
$Pd(AzH^3)^2Cl^2,H^2O$	228,70	100,00	»

BROMURE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]Br^2$.

PRÉPARATION.

Le bromure de palladoammonium se prépare comme le chlorure correspondant, au moyen du bromure palladeux ou d'un bromure double; une petite quantité d'ammoniaque donne d'abord la combinaison $[Pd(AzH^3)^4Br^2 + PdBr^2]$, qu'un excès d'ammoniaque transforme en bromure de palladodiammonium. On précipite le bromure de palladoammonium au moyen de l'acide bromhydrique (H. Müller).

PROPRIÉTÉS.

Précipité jaune, cristallin, formé d'octaèdres microscopiques groupés en aiguilles ou en arborescences. Il est insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau chaude.

Ses solution aqueuses soumises à une ébullition prolongée se décomposent avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de flocons brunâtres que l'acide azotique dissout, en les transformant en un mélange de bromures palladeux et palladique. L'acide chlorhydrique réagit sur lui à la longue en chassant l'acide bromhydrique et en formant le chlorure correspondant. L'acide azotique à chaud en chasse le brome et donne un mélange de chloropalladite et de chlorapalladate d'ammonium; le chlore et le brome agissent d'une façon analogue. L'acide sulfureux ne le dissout point, pas plus que la potasse, la soude et les carbonates alcalins (H. Müller).

	Calculé.		H. Müller.
Pd	106,00	35,39	35,26
$2AzH^3$	34,00	11,32	»
2Br	159,50	53,29	»
$Pd(AzH^3)^2Br^2$	299,50	100,00	



IODURE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]I^2$.

L'iodure de palladoammonium est mal connu. De lui, comme du chlorure et du bromure correspondants, on a décrit deux variétés, l'une rouge, l'autre jaune. Il est probable que celle-ci est, en réalité, l'iodure de palladoammonium, et celle-là une combinaison d'iodure de palladodiammonium et d'iodure palladeux, combinaison analogue à celles que forment le chlorure et le bromure.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on fait bouillir l'iodure palladeux avec un grand excès d'ammoniaque, il se forme, la dissolution étant complète et la liqueur décolorée, de l'iodure de palladodiammonium. Quand on évapore cette dissolution (Fehling, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 116), ou quand on la traite par un acide (Lassaigne, *Journ. de Chim. méd.*, t. XI, p. 62), elle se décompose partiellement; il se dégage de l'ammoniaque ou bien il se fait un sel ammoniacal, et il se dépose un corps d'aspect un peu différent, suivant les circonstances, mais possédant la même composition centésimale, celle de l'iodure de palladoammonium ; dans certains cas le corps est cristallisé et rouge orangé, dans d'autres cas il est amorphe et jaune orangé.

PROPRIÉTÉS.

Ce corps n'est stable que lorsqu'il est sec, aussi faut-il l'essorer aussitôt après sa préparation et le dessécher rapidement dans le vide sec. A l'air humide ou en présence de l'eau, il se transforme assez rapidement, surtout si on le chauffe légèrement, en une masse cristalline rouge de même composition.

Les cristaux jaunes sont-ils l'iodure de palladoammonium $Pd(AzH^3)^2I^2$, et les cristaux rouges la combinaison $[Pd(AzH^3)^4I^2 + PdI^2]$, ou réciproquement? Il est impossible de se prononcer jusqu'à présent.

	Calculé.		Fehling. (a) Sel jaune rougeâtre.	Fehling. (b) Sel rouge orangé.
Pd	106,00	26,96	27,35	27,00
2 Az	28,00	7,12	7,19	7,16
6 H	6,00	1,54	1,57	1,67
2 I	253,10	64,38	64,18	64,22
(a) $Pd(AzH^3)^2I^2$ / (b) $\frac{1}{2}(Pd(AzH^3)^4I^2 + PdI^2)$	393,10	100,00	100,29	100,05

Les autres propriétés de ce corps ont été peu étudiées. Par une ébullition prolongée avec l'eau, le composé jaune se transforme en un corps rouge cristallin, et la dissolution renferme de l'iode, du palladium et de l'iodure d'ammonium (H. Müller). L'acide azotique bouillant le décompose en iode et azotate palladeux (Fehling, *loc. cit.*). La dissolution *peu concentrée* d'iodure palladeux dans l'ammoniaque laisse déposer lentement, par exposition dans un lieu chaud, des octaèdres violet foncé qui n'ont pas été analysés (H. Müller).

CYANURE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2][CAz]^2$.

Préparation. — 1° Il prend naissance par l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlorure de palladoammonium dissous dans l'eau ammoniacale (Croft, *loc. cit.*).

2° Il cristallise par le refroidissement d'une solution de cyanure palladeux faite dans l'ammoniaque chaude (Fehling, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXIX, p. 118).

Propriétés. — Cristaux blancs, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante.

SULFOCYANATE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2](CAzS)^2$.

Ce sel prend naissance dans la réaction du sulfocyanate de potassium sur le chlorure de palladoammonium dissous dans l'ammoniaque.

Aiguilles assez volumineuses, d'un rouge brunâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Croft, *Chemical News*, t. XVI, p. 53; *Zeit. für Chem.*, nouvelle série, t. III, p. 671).

HYDRATE D'OXYDE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2](OH)^2$.

Syn. — *Palladamine.*

PRÉPARATION.

1° On traite le chlorure de palladoammonium délayé dans l'eau par de l'oxyde d'argent humide.

2° On précipite par l'eau de baryte employée en quantité équivalente la dissolution de sulfate de palladoammonium.

La liqueur, séparée du chlorure d'argent dans le premier cas, du sulfate de baryum dans le second, renferme l'oxyde de palladoammonium, $[Pd(AzH^3)^2]O$, ou son hydrate, $[Pd(AzH^3)^2](OH)^2$.

La dissolution est évaporée à la température ordinaire, soit dans le vide sec, soit dans une atmosphère d'air sec privée d'acide carbonique.

PROPRIÉTÉS.

La dissolution de l'oxyde de palladoammonium est presque incolore, mais elle se fonce à mesure qu'elle se concentre, et le résidu de l'évaporation, complètement desséché, se présente sous forme d'une masse jaune ocreux, constituée par des octaèdres microscopiques. L'évaporation au bain-marie, même en l'absence de l'air, donne un produit coloré en brun.

L'hydrate d'oxyde de palladoammonium est une véritable base; celle-ci est très soluble dans l'eau; la dissolution est légèrement jaunâtre, inodore; la saveur en est très âcre et très amère, et, mise sur la langue, elle semble produire l'anesthésie de la partie touchée. Elle est fortement alcaline aux réactifs; elle absorbe énergiquement l'acide carbonique de l'air, surtout lorsqu'elle est en dissolution dans l'eau, et se combine avec dégagement de chaleur aux acides pour former les sels correspondants.

Une fois desséchée, on peut la chauffer à 100°-105°, sans qu'elle se décompose ; un peu au-dessus, la décomposition commence, et, à température élevée, elle brûle rapidement avec production de lumière. Une ébullition très prolongée avec l'eau lui fait subir un commencement de décomposition, avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un dépôt brun renfermant du palladium. La solution alcoolique est stable si elle est conservée dans l'obscurité; à la lumière elle se décompose, et par l'ébullition elle est complètement réduite avec dépôt de palladium métallique.

Cette base décompose les sels de cuivre et les sels d'argent dissous dont elle précipite les oxydes : ceux-ci sont insolubles dans un excès de réactif; elle chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, comme le ferait un alcali fixe ou une base organique quaternaire; en présence des dissolutions aqueuses de chlorure ou de sulfate d'ammonium, la réaction s'effectue en deux phases : l'ammoniaque mise en liberté donne naissance à un sel de palladodiammonium, et la décomposition de celui-ci donne lieu à un dégagement d'ammoniaque :

$$Pd(AzH^3)^2(OH)^2 + 2\,AzH^4Cl = Pd(AzH^3)^4Cl^2 + 2\,H^2O.$$
$$Pd(AzH^3)^4Cl^2 = Pd(AzH^3)^2Cl^2 + 2\,AzH^3.$$

(H. Müller.)

SULFURE DE PALLADOAMMONIUM.

Par l'action de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution ammoniacale de chlorure de palladoammonium, il se forme un précipité rouge orangé qui paraît être le sulfure de palladoammonium, mais qui n'a pu être isolé à cause de son instabilité; il se transforme, en effet, très rapidement en sulfure palladeux (Croft, *loc. cit.*).

SULFITE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]SO^3$.

Préparation. — 1° On sature la dissolution aqueuse de l'hydrate de palladoammonium par l'acide sulfureux et l'on évapore à basse température.

2° On dissout le chlorure de palladoammonium dans l'eau saturée d'acide sulfureux, ou bien on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension ce chlorure : la dissolution ne s'effectue bien qu'en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, et la liqueur se colore fortement en brun parce qu'il se fait en même temps du chloropalladite d'ammonium :

$$3[Pd(AzH^3)^2Cl^2] + SO^2 + H^2O + 2HCl = 2(PdCl^2.2AzH^4Cl) + Pd(AzH^3)^2SO^3.$$

Au moyen de l'alcool on précipite la plus grande partie du sulfite, le reste cristallise avec le chloropalladite par la concentration de la dissolution.

Propriétés. — Octaèdres d'un rouge orangé foncé, très solubles dans l'eau, stables seulement au-dessous de 100°, décomposables brusquement lorsqu'on les chauffe au delà de cette température. La dissolution est décomposable par les acides minéraux forts avec dégagement d'acide sulfureux, par l'alcool à l'ébullition avec dépôt de palladium métallique. L'ammoniaque en excès le transforme en sulfite de palladodiammonium.

(H. Müller.)

SULFATE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]SO^4$.

Préparation. — 1° On sature par l'acide sulfurique étendu la dissolution de l'hydrate, on évapore à basse température.

2° On agite le chlorure de palladoammonium employé en excès avec une dissolution saturée de sulfate d'argent, on filtre et on évapore ; le chlorure d'argent formé entraîne un peu de palladium, surtout si la précipitation s'est effectuée à chaud.

Propriétés. — Octaèdres jaune orangé, assez peu solubles dans l'eau froide. Ce corps est stable jusqu'à 150° ; à 300° il se décompose avec explosion ; la dissolution donne avec l'acide chlorhydrique et les chlorures dissous, du chlorure de palladoammonium.

	Calculé.		H. Müller.
Pd	106,00	44,95	44,40
$2AzH^3$	34,00	14,44	»
O	15,96	6,77	»
SO^3	79,86	33,84	35,10
$Pd(AzH^3)^2SO^4$	235,82	100,00	

(H. Müller, *loc. cit.*)

AZOTITE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2][AzO^2]^2$.

Préparation. — On fait réagir un excès de chlorure de palladoammonium sur l'azotite d'argent en présence de l'eau, et en chauffant légèrement. La dissolution filtrée est évaporée à chaud, elle abandonne le sel par refroidissement.

Propriétés. — Petits cristaux jaunes, réunis en houppes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude. Il est facilement décomposable par les acides. L'ammoniaque le dissout, et par évaporation l'abandonne inaltéré ; le sel de palladodiammonium semble en effet ne pas exister.

L'action de l'ammoniaque sur le palladonitrite de potassium donne une combinaison d'azotite de palladodiammonium et d'azotite palladeux, celle-ci possède la même composition centésimale que l'azotite de palladoammonium et sera décrite avec les sels de palladodiammonium.

	Calculé.		Lang.
Pd	106,00	45,72	45,59
$2AzH^3$	34,00	14,66	14,27
$2AzO^2$	91,84	39,62	»
$[Pd(AzH^3)^2(AzO^2)^2$	231,84	100,00	

(Lang, *loc. cit.*)

AZOTITE DE PALLADOAMMONIUM ET AZOTITE PALLADEUX.

$[Pd(AzH^3)^2](AzO^2)^2,Pd(AzO^2)^2$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de palladonitrite de potassium avec un excès de chlorure de palladoammonium, on obtient, par le refroidissement de la dissolution filtrée, de fines aiguilles prismatiques jaunes qui sont une combinaison d'azotite palladeux et d'azotite de palladoammonium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude; les acides le décomposent facilement, l'ammoniaque le dissout et, par évaporation, abandonne la combinaison d'azotite palladeux et d'azotite de palladoammonium inaltérée.

(Lang, *loc. cit.*)

AZOTATE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2](AzO^3)^2$.

On ne connaît ce sel ni à l'état cristallisé, ni même défini comme composition.

Si l'on fait bouillir l'azotate palladeux avec un grand excès d'ammoniaque, il se forme un précipité brun foncé, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque bouillantes, très peu soluble dans l'acide azotique chaud, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique qui le transforme en chloropalladite d'ammonium : c'est un azotate basique qui détone faiblement quand on le chauffe. La liqueur renferme en dissolution l'azotate de palladodiammonium duquel on ne peut se servir pour la préparation de l'azotate de palladoammonium (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. LXXI, p. 443).

Le liquide jaune obtenu par double décomposition entre le chlorure de palladoammonium et l'azotate d'argent, évaporé à douce température dans une capsule de platine, laisse un résidu brun qui détone violemment pour peu qu'on le chauffe (H. Müller).

CARBONATE DE PALLADOAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2]CO^3$.

Préparation. — 1° L'hydrate de palladoammonium dissous dans une petite quantité d'eau absorbe l'acide carbonique, et se prend en une masse cristalline.

2° Le chlorure de palladoammonium est mélangé avec un très léger excès de carbonate d'argent; le tout est traité par de l'eau, et la liqueur, filtrée au bout de quelque temps de contact, est évaporée. Ce procédé offre un inconvénient: le chlorure et le carbonate d'argent emprisonnent une grande partie du sel que l'on ne peut plus enlever par l'eau.

3° On agite la dissolution du sulfate de palladoammonium avec du carbonate de baryum, on filtre la liqueur et on l'évapore.

Propriétés. — Octaèdres réguliers d'un jaune d'or, quelquefois aplatis et agglomérés en houppes, facilement solubles dans l'eau. Ce sel dissous possède une réaction fortement alcaline et précipite de leurs dissolutions, à l'état de carbonates, les sels de calcium, de baryum, de protoxyde de fer, de cuivre et d'argent.

(H. Müller.)

B. — DÉRIVÉS SESQUIAMMONIÉS DU CHLORURE PALLADEUX.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul représentant de cette classe de corps dont les analogues sont assez nombreux parmi les dérivés ammoniés du platine, et sont connus sous la dénomination de sels de platinomonodiammonium.

TRICHLOROSULFITE DE PALLADOSESQUIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^3](Cl)^3(SO^3H) + H^2O$.

SYN. — Trichlorosulfite de palladotriammonium : $[Pd(Cl^3)(SO^4)(AzH^4)^3] + H^2O$.

Ce sel correspond à celui que Birnbaum a décrit pour le platine.

On dissout le chloropalladite d'ammonium dans une solution très concentrée de sulfite neutre d'ammonium; la liqueur est abandonnée à la cristallisation dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique.

Cristaux d'un rouge vif, transparents, assez volumineux, très solubles dans l'eau.

(Rosenheim et Itzig, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XXIII, p. 30).

Le palladium y fonctionnant comme tétravalent, on peut rattacher ce sel aux dérivés palladiques : RX^4; $R = [(Pd(AzH^3)^2)(AzH^3)]$.

Détermination cristallographique (1) :

Rhomboèdre de 103° 9′, avec hémiédrie polyèdre.

Cristaux formés des faces $e^2 = (10\bar{1}0)$ et $x = \frac{1}{2}(51\bar{6}\bar{6})$.

$$\frac{c}{a} = 0,8923.$$

			Calculés.	Mesurés.
xx	$(51\bar{6}\bar{6})$	$(\bar{6}516)$ ...	106° 28′	106° (*appr.*).
xe^2	$(51\bar{6}6)$	$(10\bar{1}0)$ ...	133° 3′	133° 35′
xe^2	$(51\bar{6}\bar{6})$	$(01\bar{1}0)$ ...	Fond.	*115° 45′
xe^2	$(51\bar{6}\bar{6})$	$(1\bar{1}00)$ ...	104° 22′	104° 15′

Fortement dichroïque. Rayon ordinaire jaune rougeâtre ; rayon extraordinaire rouge carmin foncé.

Indice ordinaire pour la raie D = 1,6430 ; le rayon extraordinaire est absorbé.

(Sachs et Hintze, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XXIII, p. 30).

C. — DÉRIVÉS DU PALLADODIAMMONIUM.

Les sels de palladodiammonium se préparent directement : 1° en faisant absorber jusqu'à refus, par un sel palladeux anhydre, le gaz ammoniac sec ; ce procédé s'applique surtout aux composés haloïdes ; 2° en faisant réagir un grand excès d'ammoniaque soit sur un sel palladeux dissous dans l'eau, soit sur le sel de palladoammonium correspondant. Pour les isoler, l'évaporation doit avoir lieu dans une atmosphère de gaz ammoniac sec.

Les sels de palladodiammonium sont presque toujours incolores : ils sont assez solubles dans l'eau. Ils sont peu stables ; ils perdent facilement deux molécules d'ammoniaque pour se transformer en sels de palladoammonium ; cette transformation a lieu lentement lorsqu'ils restent exposés à l'air, rapidement lorsqu'on les expose dans le vide ou qu'on les soumet à la chaleur ; en général, ils ne sont stables qu'en présence d'une atmosphère ammoniacale. Les acides les décomposent facilement en donnant le sel de palladoammonium ; les hydracides, en particulier, en précipitent le sel haloïde de palladoammonium correspondant.

FLUORURE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]Fl^2$.

Préparation. — On prend le liquide incolore qui provient de la réaction du fluorure d'argent dissous dans l'eau sur le chlorure de palladoammonium ; on l'additionne d'ammoniaque en excès et on l'évapore à 60°-70° ; il se forme des

(1) Voir la note des pages 43 et 88.

flocons brunâtres que l'on sépare, et l'on achève l'évaporation en maintenant la liqueur ammoniacale.

Propriétés. — Cristaux incolores, de la forme du bromure correspondant; ils sont stables à l'air, facilement solubles dans l'eau; ils attaquent le verre même s'ils sont secs. L'acide fluorhydrique en excès ne précipite de leur dissolution ni à froid ni à chaud le fluorure de palladoammonium. Le chlore, le brome, l'acide iodhydrique décomposent cette dissolution lentement, aussi bien à froid qu'à chaud, en donnant le composé de palladoammonium correspondant.

(H. Müller.)

FLUORURE DE PALLADODIAMMONIUM ET FLUORURE DE SILICIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]Fl^2.SiFl^4$.

On obtient cette combinaison en versant de l'acide hydrofluosilicique dans la dissolution aqueuse d'un sel de palladodiammonium; il se dépose des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans l'eau bouillante qui les abandonne par refroidissement.

Cristaux incolores, brillants et soyeux, assemblés en houppes; ils sont peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool. Ils commencent à se décomposer à 160°; à plus haute température, ils se détruisent complètement en laissant du palladium métallique. L'acide chlorhydrique précipite de leur dissolution du chlorure de palladoammonium.

(H. Müller.)

CHLORURE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]Cl^2$.

Ce chlorure existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

I. — CHLORURE DE PALLADODIAMMONIUM ANHYDRE.

$[Pd(AzH^3)^4]Cl^2$.

On le prépare en faisant absorber le gaz ammoniac sec par le chlorure de palladoammonium desséché et refroidi : 100 parties absorbent 16 parties de gaz en poids (Fehling). On peut employer aussi le chlorure palladeux anhydre.

Le chlorure de palladodiammonium est un corps blanc, qui perd dans le e la moitié de l'ammoniaque qu'il contient. Si en même temps on élève la vid

température, on voit que la tension devient constante et égale à 760 millimètres, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, quand la température atteint 210°. Le chlorure de palladoammonium qui reste est donc stable jusqu'à cette température; il ne se décompose lui-même que beaucoup plus haut (Isambert, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCI, p. 768).

II. — CHLORURE DE PALLADODIAMMONIUM HYDRATÉ.

$[Pd(AzH^3)^4]Cl^2,H^2O$.

PRÉPARATION.

1° Le chlorure de palladoammonium délayé dans l'eau absorbe rapidement le gaz ammoniac et se dissout: 100 parties absorbent 24,61 pour 100 de gaz humide considéré comme (AzH^3,H^2O).

2° On dissout dans l'ammoniaque le chlorure de palladoammonium, ou la combinaison de chlorure de palladodiammonium et de chlorure palladeux, et l'on concentre en ayant soin de maintenir toujours la dissolution très fortement ammoniacale (Fehling); sans cette précaution on obtiendrait un mélange de chlorure de palladoammonium anhydre et de chlorure de palladodiammonium hydraté (Baubigny, *loc. cit.*).

PROPRIÉTÉS.

Prismes incolores à quatre faces, appartenant au système monoclinique (H. Müller). Ce sel abandonne à 120° deux molécules d'ammoniaque et une molécule d'eau; il est très soluble dans l'eau froide.

Les acides le décomposent en formant un sel ammoniacal, et en séparant de la dissolution le chlorure de palladoammonium anhydre ; l'acide carbonique le transforme en un mélange de chlorure de palladoammonium et de chlorure de palladodiammonium (H. Müller) ; la potasse employée en excès et à chaud précipite de la dissolution un corps brun olive, insoluble, qui, desséché, détone sous l'influence de la chaleur comme de la poudre (Kane).

Analyse :

SEL ANHYDRE.

	Calculé.		Fehling.
Pd	106,00	43,31	»
4 Az	56,00	22,88	22,54
12 H	12,00	4,90	»
2 Cl	70,74	28,91	»
$Pd(AzH^3)^4Cl^2$	244,74	100,00	»

SEL HYDRATÉ.

	Calculé.		Fehling.		
Pd	106,00	40,35	»	»	»
4 Az	56,00	21,31	21,04	21,42	21,46
14 H	14,00	5,33	5,39	5,70	5,21
2 Cl	70,74	26,94	»	»	»
O	15,96	6,07	»	»	»
$Pd(AzH^3)^4Cl^2,H^2O$	262,70	100,00			

Le chlorure de palladodiammonium forme deux composés d'addition, sortes de chlorures doubles :

a. L'un avec le chlorure palladeux : $[Pd(AzH^3)^4Cl^2,PdCl^2]$

b. L'autre avec le chlorure palladique : $[Pd(AzH^3)^4Cl^2,PdCl^4]$

A. — CHLORURE DE PALLADODIAMMONIUM ET CHLORURE PALLADEUX.

$[Pd(AzH^3)^4]Cl^2,PdCl^2$.

SYN. — *Chlorure rouge de palladamine.*

Préparation. — 1° On additionne d'ammoniaque la dissolution de chlorure palladeux ou de chloropalladite d'ammonium moyennement concentrée, jusqu'à ce que le précipité formé n'augmente plus de volume ; il faut éviter d'employer un excès d'ammoniaque qui le redissoudrait (Vauquelin, Fischer, Fehling, H. Müller).

2° On dissout le chlorure de palladoammonium dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, et l'on additionne la liqueur d'une quantité d'ammoniaque insuffisante pour précipiter tout le palladium (Fischer).

3° On additionne le chlorure de palladodiammonium de chlorure palladeux. Ce mode de formation montre que ce sel correspond comme constitution au *sel vert de Magnus* (H. Müller).

Propriétés. — Fines aiguilles prismatiques terminées par des faces rectangulaires (H. Müller), ou agglomérées sous forme de houppes soyeuses rouge rose (Vauquelin).

Ce sel est insoluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout, mais le décompose en des produits variables suivant les proportions d'eau et la durée de l'ébullition : il se forme entre autres des corps brunâtres insolubles dans l'eau, décrits comme des oxychlorures (?) ; puis il reste en dissolution du chlorure de palladodiammonium, lequel se transforme à son tour en chlorure de palladoammonium qui se dépose soit lorsque l'ébullition a chassé toute l'ammoniaque, soit lorsqu'on ajoute un acide à la dissolution.

L'action de la chaleur montre quelle est la constitution du sel : additionné d'un peu d'eau et chauffé longtemps à 100°, il devient jaune sans perdre de poids ni changer de composition centésimale ; chauffé lorsqu'il est sec, il reste inaltéré jusqu'à 180° ; vers 200° il devient jaune comme dans le cas précédent ; dans ces deux expériences il s'est transformé en donnant deux molécules de chlorure de palladoammonium :

$$Pd(AzH^3)^4Cl^2,PdCl^2 = 2[Pd(AzH^3)^2Cl^2].$$

Chauffé au rouge, il laisse un résidu de palladium métallique avec dégagement d'azote, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium.

Les acides azotique et chlorhydrique concentrés et chauds le dissolvent en le décomposant ; l'ammoniaque en excès le dissout facilement en donnant le chlorure de palladodiammonium (Vauquelin, Fehling, Fischer, H. Müller).

Il semblerait que pour fixer la constitution de ce corps et le différencier du chlorure de palladoammonium qui possède la même composition centésimale, on eût pu chercher si les chlorures de palladoammonium et de palladodiammonium possèdent, ainsi que les chlorures de platinoammonium et de platinodiammonium, la propriété de former avec le chlorure platinique des combinaisons différentes : cette expérience n'a jamais été tentée.

B. — CHLORURE DE PALLADODIAMMONIUM ET CHLORURE PALLADIQUE.

$$[Pd(AzH^3)^4]Cl^2,PdCl^4.$$

Préparation. — 1° Lorsqu'on chauffe avec l'eau régale, ou avec de l'eau de chlore, le chlorure de palladoammonium ou celui de palladodiammonium, et qu'on sature ensuite la dissolution par un excès de chlorure d'ammonium, on obtient finalement, après une série de décompositions diverses, un corps insoluble qui est lavé d'abord avec une dissolution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool, et ensuite séché dans le vide sec (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *loc. cit.*).

2° Ce même composé prend aussi naissance par l'action du chlore, à froid et en présence de l'eau, sur le chlorure de palladoammonium (Croft, *loc. cit.*).

Propriétés. — Ce corps, qui avait été décrit par H. Sainte-Claire Deville et Debray comme un sesquichlorure de palladium ammoniacal $Pd^2Cl^6.4\,AzH^3$ (*Voir* p. 45), est en réalité une combinaison du chlorure de palladodiammonium avec le chlorure palladique, combinaison qui est au chlorure palladique ce que le chlorure rouge de palladamine de Vauquelin est au chlorure palladeux.

Il possède une couleur brun noirâtre et une apparence cristalline. Chauffé, il fond, puis se décompose en acide chlorhydrique, chlorure d'ammonium et

azote qui se dégagent, et en palladium qui reste sous forme de mousse poreuse. L'eau bouillante le décompose en donnant le chloropalladite $PdCl^2.2AzH^4Cl$ et un dégagement d'azote. La dissolution d'ammoniaque donne lieu, même à froid, à un dégagement d'azote.

(H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVI, p. 926.)

OXYCHLORURES AMMONIACAUX.

A l'époque où l'on admettait que le chlorure de palladoammonium existait sous deux modifications, la *jaune* et la *rouge*, on a tenté d'élucider leur constitution par différentes réactions. L'action de l'eau et celle des alcalis notamment ont conduit à décrire un certain nombre de corps que l'on a appelés oxychlorures ammoniacaux et dont nous ne dirons que quelques mots.

Lorsque la modification *rouge* est soumise pendant longtemps à l'ébullition avec de l'eau, il reste finalement un liquide et un résidu insoluble.

La portion dissoute ayant été traitée par la potasse, on a obtenu deux composés :

$$(a)\quad 6AzH^3.PdO.2PdCl^2,$$

qui prend naissance à froid, et en liqueur faiblement alcaline;

$$(b)\quad 2AzH^3.PdO.PdCl^2,3H^2O,$$

qui se forme à chaud, et en présence d'un grand excès d'alcali.

Le résidu non dissous par l'eau avait pour formule :

$$(c)\quad 4AzH^3.2PdO.PdCl^2.$$

(Fehling, Kane.)

Toutes ces formules sont empiriques, elles ne sont justifiées ni par des analyses précises, ni par des dédoublements certains. Aujourd'hui qu'il est établi que la modification rouge est une combinaison de chlorure de palladodiammonium et de chlorure palladeux, et que l'on sait qu'elle se décompose sous l'influence de l'eau à 100° en chlorure de palladoammonium et chlorure palladeux, le procédé d'obtention de ces divers oxychlorures ammoniacaux : *a*, *b*, et *c*, suffit à lui seul pour préjuger qu'ils ne sont que des mélanges en proportions diverses de chlorure de palladoammonium et d'oxyde palladeux.

BROMURE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]Br^2$.

Préparation. — On le prépare comme le chlorure de palladodiammonium, en dissolvant dans l'ammoniaque concentrée et chaude, employée en excès, le bromure palladeux ou le bromure de palladoammonium, et chauffant jusqu'à ce que la dissolution soit décolorée. On concentre en maintenant la liqueur fortement ammoniacale.

Propriétés. — Cristaux volumineux, presque incolores, dérivés du prisme rhomboïdal droit.

Ce sel est soluble dans l'eau; il est assez stable à l'air; sous l'influence des vapeurs acides il finit par perdre son éclat et se transformer superficiellement en bromure de palladoammonium.

(H. Müller.)

BROMURE DE PALLADODIAMMONIUM ET BROMURE PALLADEUX.

$[Pd(AzH^3)^4]Br^2,PdBr^2$.

Précipité rougeâtre, insoluble dans l'eau, que l'on obtient comme la combinaison chlorée correspondante, lorsque, dans la préparation du bromure de palladoammonium, on commence les affusions d'ammoniaque.

Il jouit des mêmes propriétés que le chlorure correspondant: transformation en bromure de palladoammonium sous l'influence de la chaleur, en bromure de palladodiammonium sous l'influence de l'ammoniaque, dissociation par l'eau bouillante (Fehling, H. Müller).

IODURE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]I^2$.

Préparation. — 1° On fait bouillir avec une solution concentrée d'ammoniaque caustique l'iodure palladeux ou l'iodure de palladoammonium, jusqu'à ce que la dissolution soit complète et la liqueur décolorée; celle-ci est évaporée à froid dans une atmosphère de gaz ammoniac sec, au-dessus d'un mélange de chaux vive et de sel ammoniac (Fehling, *loc. cit.*).

2° L'iodure palladeux sec, exposé dans une atmosphère de gaz ammoniac sec, absorbe quatre molécules de AzH^3, et se transforme en iodure de palladodiammonium blanc (Fehling, *loc. cit.*).

Propriétés. — Cristaux incolores, peu stables; exposés à l'air, ils abandonnent de l'ammoniaque et se colorent en jaune.

Exposés dans le vide, ils subissent une décomposition successive en $Pd(AzH^3)^2I^2$, puis en PdI^2, abandonnant ainsi toute leur ammoniaque. Quand on élève en même temps la température, on voit que, quand la moitié de l'ammoniaque est chassée, la tension devient constante et égale à 760 millimètres, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, au moment où la température atteint 110° : l'iodure de palladoammonium qui reste (ou la combinaison $[Pd(AzH^3)^4I^2 + PdI^2] = 2[Pd(AzH^3)^2I^2]$, car le corps devient rouge) est donc stable à cette température. Si l'on chauffe davantage, la tension ne reprend une valeur constante et égale à 760 millimètres qu'à 235° : l'iodure de palladoammonium n'est donc plus stable à cette température, et il perd effectivement de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement noir et se soit intégralement transformé en iodure palladeux PdI^2 (Isambert, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCI, p. 768).

	Calculé.		Fehling.
Pd	106,00	24,70	24,77
4Az	56,00	13,11	12,56
12H	12,00	2,81	2,73
2I	253,10	59,38	58,64
$[Pd(AzH^3)^4]I^2$	427,10	100,00	98,70

HYDRATE D'OXYDE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4](OH)^2$.

SYN. — *Palladodiamine.*

PRÉPARATION.

1° On prend soit une dissolution de sulfate de palladodiammonium rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque, soit une dissolution de sulfate palladeux que l'on a fait bouillir avec un excès d'ammoniaque jusqu'à redissolution complète du précipité, et l'on y verse de l'eau de baryte de façon à en précipiter exactement l'acide sulfurique ; on chauffe légèrement pour chasser l'excès d'ammoniaque, et l'on évapore à sec à une température aussi basse que possible.

2° On traite le chlorure de palladodiammonium dissous dans l'eau, par l'oxyde d'argent récemment précipité : la liqueur séparée du dépôt est évaporée ; mais, par ce procédé, les cristaux renferment toujours de l'argent que l'on ne peut leur enlever, même en traitant leur dissolution par du chlorure de palladodiammonium.

(H. Müller.)

PROPRIÉTÉS.

Desséché à 100°, c'est une matière confusément cristalline et légèrement jaunâtre. Il est très soluble dans l'eau : cette dissolution est inodore. Chauffé au delà de 100°, il fond, puis se décompose avec une légère explosion. Par une ébullition prolongée, il subit une légère décomposition consistant en un dégagement d'ammoniaque, et en formation d'hydrate de palladoammonium ; les substances organiques le décomposent et le colorent en brun.

C'est une véritable base qui possède une réaction fortement alcaline, chasse l'ammoniaque des sels d'ammonium dissous, et précipite de leurs solutions salines, sans les redissoudre, les oxydes d'aluminium, de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre; mais elle ne précipite pas l'oxyde d'argent comme le fait l'hydrate de palladoammonium. Elle absorbe avec énergie l'acide carbonique de l'air; elle se combine aux acides pour former les sels correspondants, mais un grand excès d'acide la décompose, et il se forme un sel de palladoammonium ; avec les hydracides la décomposition est très rapide, et elle est particulièrement manifeste avec l'acide chlorhydrique, puisque le chlorure de palladoammonium est insoluble.

(H. Müller.)

SULFITE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]SO^3$.

Préparation. — 1° On sature la dissolution concentrée de la base par l'acide sulfureux.

2° On fait réagir l'ammoniaque sur le sulfite de palladoammonium.

Le sel, peu soluble dans l'eau, cristallise à mesure de sa formation.

Propriétés. — Petits cristaux prismatiques, incolores, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Ce sel est assez stable; on peut le chauffer jusqu'à 125° sans lui faire subir de décomposition, celle-ci ne commence qu'après 300°. Les acides concentrés le décomposent à chaud en donnant du sulfite de palladoammonium et un sel ammoniacal.

	Calculé.		H. Müller.
Pd	106,00	41,75	42,15
$4AzH^3$	68,00	26,78	27,10
SO^2	63,90	25,20	24,92
O	15,96	6,27	»
$Pd(AzH^3)^4SO^3$	253,86	100,00	»

(H. Müller.)

SULFATE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]SO^4,H^2O$.

Préparation. — 1° On sature la base par l'acide sulfurique étendu (H. Müller).

2° On fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution de sulfate de palladoammonium (Kane), ou bien l'on additionne celle-ci d'un grand excès d'ammoniaque (H. Müller).

3° On traite la dissolution de sulfate de palladoammonium légèrement chauffée, par l'eau de baryte employée en quantité insuffisante (H. Müller).

4° On fait bouillir le précipité formé par l'ammoniaque dans le sulfate palladeux jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous et que la dissolution soit incolore (H. Müller).

Les dissolutions abandonnent le sel par une concentration convenable et par refroidissement.

Propriétés. — Prismes rectangulaires, incolores, soyeux, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il devient anhydre par la dessiccation; à température élevée, il se décompose en laissant un résidu de palladium métallique La dissolution aqueuse traitée par l'acide chlorhydrique donne un précipité de chlorure de palladoammonium (Kane, H. Müller).

	Calculé.		Kane (moyenne).
Pd	106,00	36,82	36,34
$4AzH^3$	68,00	23,62	»
SO^3	79,86	27,74	27,67
O	15,96	5,54	»
H^2O	17,96	6,28	6,19
$Pd(AzH^3)^4SO^4,H^2O$	287,78	100,00	»

AZOTITE DE PALLADODIAMMONIUM.

Ce sel n'a pas été obtenu, si ce n'est à l'état de combinaison avec l'azotite palladeux. Lorsqu'on fait réagir le chlorure de palladodiammonium sur l'azotite d'argent, c'est l'azotite de palladoammonium qui prend naissance en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque.

AZOTITE DE PALLADODIAMMONIUM ET AZOTITE PALLADEUX.

$[Pd(AzH^3)^4](AzO^2)^2,Pd(AzO^2)^2$.

On obtient cette combinaison lorsqu'on chauffe une dissolution concentrée de palladonitrite de potassium avec un grand excès d'ammoniaque : elle cristallise par refroidissement.

Ce sont de fines aiguilles prismatiques terminées en pointe, d'un blanc jaunâtre. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. L'ammoniaque chaude le dissout partiellement et abandonne inaltérée, en s'évaporant ou en se refroidissant, la portion du sel qu'elle a dissoute ; les acides le décomposent à la longue, l'acide chlorhydrique assez rapidement en donnant un chloropalladate (Lang).

Il possède la même composition centésimale que l'azotite de palladoammonium.

	Calculé.		Lang.
2Pd	212,00	45,72	45,43
$4AzH^3$	68,00	14,66	14,38
$4AzO^2$	183,68	39,62	»
$[Pd(AzH^3)^4](AzO^2)^2 + Pd(AzO^2)$ / $2[Pd(AzH^3)^2(AzO^2)^2]$	463,68	100,00	»

AZOTATE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4](AzO^3)^2$.

Préparation. — On verse dans la dissolution chaude d'azotate palladeux un grand excès d'ammoniaque, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité formé semble ne plus rien céder au dissolvant; la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser, puis elle est abandonnée au refroidissement. Il cristallise un mélange d'azotate d'ammonium et d'azotate de palladodiammonium; on sépare, au moyen d'une petite quantité d'eau, le premier sel du second, qui est beaucoup moins soluble. Le précipité insoluble dans l'ammoniaque est constitué finalement par un azotate basique de palladium très difficilement attaquable par les réactifs (Fischer, Berzelius, *loc. cit.*).

D'après Kane, le rendement serait plus considérable si l'on opérait inversement, c'est-à-dire en versant une dissolution aussi neutre que possible d'azotate palladeux dans une solution concentrée et bouillante d'ammoniaque.

Propriétés. — Cristaux d'aspect soyeux, presque incolores, qui sont des aiguilles prismatiques à quatre faces (Fischer), ou des tables rhomboïdales (Kane, Berzelius). Chauffé doucement, il fond, puis se décompose avec explosion et incandescence (Fischer), avec dégagement d'eau et d'azote (Kane). Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. L'ammoniaque le dissout et l'abandonne inaltéré par évaporation; l'acide chlorhydrique le décompose : s'il est étendu et froid, il forme à la longue du chlorure de palladoammonium; s'il est concentré et chaud, il se fait du chloropalladate d'ammonium (Fischer).

	Calculé.		Kane.
Pd	106,00	35,60	35,71
6Az	84,00	28,21	29,04
12H	12,00	4,03	4,39
6O	95,76	32,16	»
$Pd(AzH^3)^4(AzO^3)^2$	297,76	100,00	»

CARBONATE DE PALLADODIAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^4]CO^3$.

Préparation. — 1° On sature une dissolution d'hydrate de palladodiammonium par de l'acide carbonique.

2° On fait réagir le chlorure de palladodiammonium sur le carbonate d'argent; la dissolution renferme le carbonate de palladodiammonium, mais aussi de l'argent dont on ne peut la débarrasser.

3° Le chlorure de palladoammonium traité à froid par le cyanate d'argent donne un cyanate soluble dans l'eau; cette dissolution étant chauffée fournit, dès la température de 40° à 50°, du carbonate de palladodiammonium et de l'acide carbonique (Croft) :

$$Pd(AzH^3)^2(COAz)^2 + 3H^2O = Pd(AzH^3)^4CO^3 + CO^2.$$

4° On agite la dissolution du sulfate de palladodiammonium avec du carbonate de baryte; la dissolution donne des cristaux par évaporation : c'est le meilleur procédé de préparation.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, incolores, brillants, solubles dans l'eau; ils s'altèrent à la longue par une exposition prolongée à l'air, et rapidement à la température de 100°.

Leur dissolution aqueuse est incolore et fortement alcaline; elle précipite de leurs dissolutions salines, à l'état de carbonates, les oxydes de calcium, de baryum, d'argent, de cuivre (H. Müller).

II. — COMBINAISONS DÉRIVÉES DES AMINES.

CHLORURE DE PALLADOMÉTHYLAMMONIUM.

$[Pd(CH^5Az)^2]Cl^2$.

Préparation. — On ajoute un excès de méthylamine à une dissolution de chlorure palladeux, on chauffe légèrement, et on évapore jusqu'à cristallisation.

Propriétés. — Fines aiguilles couleur de chair, solubles dans l'eau; elles cristallisent avec une molécule d'eau.

Le précipité formé dans le chlorure palladeux par la triméthylamine se dissout dans un excès de ce réactif. Le composé qui en résulte n'a pas été isolé.

(Carey-Lea, *Chemical News*, t. VI, p. 66.)

CHLORURE DE PALLADOÉTHYLAMMONIUM.

$[Pd(C^2H^7Az)^2]Cl^2$.

Préparation. — On traite le chlorure palladeux par un excès d'éthylamine de façon à redissoudre le précipité formé. La dissolution acidulée par l'acide chlorhydrique laisse précipiter le chlorure de palladoéthylammonium.

Propriétés. — Précipité jaune foncé, cristallin, insoluble dans l'eau. Il semble se former tout d'abord, ainsi qu'il arrive dans la préparation du chlorure de palladoammonium, une combinaison de chlorure palladeux et de chlorure de palladodiéthylammonium.

(H. Müller.)

CHLORURE DE PALLADOAMMONIUM-ÉTHYLAMMONIUM.

$[Pd(AzH^3)^2(C^2H^7Az)^2]Cl^2$.

Préparation. — On chauffe doucement le chlorure de palladoammonium avec une solution aqueuse d'éthylamine de façon à le dissoudre; le sel cristallise par évaporation et refroidissement.

Propriétés. — Cristaux incolores, très solubles dans l'eau.

(H. Müller.)

CHLORURE DE PALLADODIÉTHYLAMMONIUM.

$[Pd(C^2H^7Az)^4]Cl^2$.

Préparation. — On dissout dans un grand excès d'éthylamine le chlorure de palladoéthylammonium; on laisse évaporer en ayant soin que la solution conserve toujours un excès d'éthylamine.

Propriétés. — Cristaux incolores très solubles dans l'eau.

(H. Müller.)

CHLORURE DE PALLADOPHÉNYLAMMONIUM.

$[Pd(C^6H^7Az)^2]Cl^2$.

Préparation. — On ajoute à une solution de chlorure palladeux de l'aniline tenue en suspension dans l'eau.

Propriétés. — Précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et dans un excès d'aniline, soluble dans un excès d'ammoniaque. (H. Müller.)

BROMURE DE PALLADOPHÉNYLAMMONIUM.

$[Pd(C^6H^7Az)^2]Cl^2$.

Précipité jaune, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu, soluble dans un grand excès d'ammoniaque.

On le prépare, comme le chlorure précédent, en partant du bromure palladeux.

(W.-L. Hardin, *Journ. of the chem. Soc.*, t. LXXVIII, *ii*, p. 85.)

IODURE DE PALLADOPHÉNYLAMMONIUM.

$[Pd(C^6H^7Az)^2]I^2$.

Préparation. — On agite de l'iodure palladeux finement divisé, avec de l'aniline tenue en suspension dans l'eau.

Propriétés. — Poudre jaune, cristalline, insoluble dans l'eau (H. Müller).

CHLORURE DE PALLADOPIPÉRIDIUM.

$[Pd(C^5H^{11}Az)^2]Cl^2$.

BROMURE DE PALLADOPIPÉRIDIUM.

$[Pd(C^5H^{11}Az)^2]Br^2$.

CHLORURE DE PALLADOQUINOLÉINIUM.

$[Pd(C^9H^7Az)^2]Cl^2$.

Ces trois sels s'obtiennent respectivement avec la pipéridine et la quinoléine

par une réaction analogue à celle qui sert à préparer le chlorure de palladophénylammonium (W.-L. Hardin, *loc. cit.*).

CHLORURE DE PALLADODIPYRIDINIUM.

$[Pd(C^5H^5Az)^4]Cl^2$.

En additionnant une solution de chlorure palladeux d'un grand excès de pyridine, on obtient tout d'abord un précipité rouge groseille, cristallin, $[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2 + PdCl^2$, analogue au sel de Vauquelin $[Pd(AzH^3)^2]Cl^2 + PdCl^2$; en chauffant, il se dissout dans l'excès de pyridine, et la liqueur évaporée lentement abandonne du chlorure de palladodipyridinium.

Il cristallise en prismes incolores, très solubles dans l'eau. Mis en solution et traité par l'acide chlorhydrique, il se transforme en chlorhydrate de pyridine et chlorure de palladopyridinium (Rosenheim et Maas, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XVIII, p. 331).

CHLORURES PALLADOÉTHYLÈNEDIAMINIQUES.

A. — Lorsqu'on fait réagir sur des solutions concentrées de chlorure palladeux ou de chloropalladite d'ammonium un grand excès d'éthylène-diamine, et qu'on évapore ces dissolutions, on obtient une matière incolore très soluble dans l'eau. Elle a pour formule :

$$[Pd(C^2H^4.Az^2H^4)^2]Cl^2.$$

En raison de la bibasicité de l'éthylène-diamine, ce corps peut être rattaché au genre de combinaison $[Pd(4\,A)]X^2$, dont le chlorure de palladodiammonium est le type.

B. — Le chlorure précédent, traité par l'acide chlorhydrique, perd une molécule de $(C^2H^4.Az^2H^4)$, comme le chlorure de palladodiammonium perd deux molécules de (AzH^3), et il se transforme en un chlorure d'une autre base qui a pour formule :

$$[Pd(C^2H^4.Az^2H^4)]Cl^2.$$

Celui-ci, qui cristallise en petites aiguilles jaunes, peut être rattaché au genre $[Pd(2\,A)]X^2$, dont le chlorure de palladoammonium est le type.

Ce dernier chlorure peut fixer les éléments de 2 HCl lorsqu'on le met en contact avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré ; il se forme du chloropalladate d'éthylène-ammonium :

$$\underbrace{[Pd(C^2H^4.Az^2H^4)]Cl^2}_{\text{Chlorure palladoéthylènediaminique.}} + 2\,HCl = \underbrace{(C^2H^4.Az^2H^6)PdCl^4}_{\text{Chloropalladate d'éthylène-ammonium.}}$$

Réciproquement, lorsque le chloropalladate d'éthylène-ammonium est dissous dans une grande quantité d'eau, il perd 2 HCl et se transforme inversement en chlorure palladoéthylènediaminique.

(Gwosdarew, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. XXVIII, p. 218; Kurnakow et Gwosdarew, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XXII, p. 384.)

III. — COMBINAISONS DÉRIVÉES DES PHOSPHINES.

CHLORURE DE PALLADOTRIÉTHYLPHOSPHONIUM.

$[Pd(Ph[C^2H^5]^3)^2]Cl^2$.

Préparation. — On porte à l'ébullition une dissolution de chlorure palladeux, et on l'additionne d'un excès de triéthylphosphine de façon à redissoudre complètement le précipité; on évapore ensuite à sec et on purifie le résidu par des lavages à l'eau froide.

Propriétés. — Sel jaune, insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool bouillant dont il se sépare par refroidissement sous forme de prismes jaune de soufre; il est un peu soluble dans l'éther qui l'abandonne par évaporation sous forme de gros prismes transparents, d'un jaune de succin; il se dissout dans un excès de triéthylphosphine, qui, en s'évaporant, le laisse déposer inaltéré (Cahours et Gal, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXX, p. 380).

IV. — COMBINAISONS DÉRIVÉES DES ARSINES.

CHLORURE DE PALLADOTRIÉTHYLARSIUM.

$[Pd(As[C^2H^5]^3)^2]Cl^2$.

Préparation. — On l'obtient, comme le chlorure de palladotriéthylphosphonium, au moyen du chlorure palladeux et de la triéthylarsine dissoute dans de l'eau que l'on a additionnée de son volume d'alcool.

Propriétés. — Prismes jaune orangé, très volumineux, transparents, isomorphes avec le chlorure de palladotriéthylphosphonium (Cahours et Gal, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXI, p. 214).

V. — DÉRIVÉS AMMONIÉS DU CHLORURE PALLADIQUE.

Les chloropalladates se préparent en faisant réagir le chlore sur les chloropalladites. Or, lorsqu'on soumet à un courant de chlore, à basse température, le

chlorure de palladoammonium ou celui de palladodiammonium, ils subissent une décomposition plus ou moins profonde, et donnent des produits qui ne sont jamais homogènes :

$$2\,[(PdAzH^3)^2Cl^2] + 3\,Cl^2 = 2\,(PdCl^2.2AzH^4Cl) + 4\,HCl + 2\,Az$$

ou $$4\,[(PdAzH^3)^2Cl^2] + 10\,Cl^2 = 2\,(PdCl^4.2AzH^4Cl) + 8\,HCl + 4\,Az + 2\,PdCl^4.$$

Dans ces réactions, si l'on peut opérer en dehors de l'action destructive de l'eau, on obtient des dérivés ammoniés du chlorure palladique qui renferment deux molécules de (Az) comme les dérivés du palladoammonium; dans ces composés du type PdX^4, le palladium se comporte comme un métal tétravalent.

(Rosenheim et Maas, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XVIII, p. 331.)

CHLORURE DE PALLADIPYRIDINIUM.

$[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^4$.

On fait passer un courant de chlore dans du chloroforme tenant en suspension du chlorure de palladopyridinium, en ayant soin de refroidir soigneusement. Ce chlorure est légèrement soluble dans le chloroforme, et, à mesure qu'il se dissout, il se transforme en cristaux qui sont des prismes microscopiques d'un rouge orangé foncé, insolubles dans le chloroforme.

Ces cristaux sont essorés, lavés avec du chloroforme, puis séchés dans l'air sec sur une plaque poreuse; ils ne sont stables que dans l'air sec; l'humidité les décompose rapidement.

L'analyse centésimale conduit à la formule susindiquée; or il est une substance qui, à deux atomes d'hydrogène près, possède la même composition, c'est le chloropalladite de pyridine $PdCl^2.2(C^5H^5Az.HCl)$. Mais, d'une part, ce chloropalladite est très soluble dans l'eau, ne s'y décompose pas, et cristallise en aiguilles brunes; d'autre part, le chlorure de palladipyridinium donne avec la potasse de l'oxyde palladique hydraté $Pd(OH)^4$ que l'acide chlorhydrique, en présence de chlorure de potassium, transforme en chloropalladate $PdCl^4.2KCl$, caractéristique par sa forme cristalline; enfin, agité avec une solution concentrée d'iodure de potassium, il perd deux atomes de chlore et redonne le chlorure de palladopyridinium $[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2$. C'est donc bien le chlorure de palladipyridinium (Rosenheim et Maas, *loc. cit.*).

CHLOROBROMURE DE PALLADIPYRIDINIUM.

$[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2Br^2$.

On laisse en contact pendant quelque temps dans un lieu frais, en agitant souvent, du chlorure de palladipyridinium avec une dissolution de brome dans le chloroforme. Les cristaux primitifs se transforment à la longue en une poudre rouge orangé foncé qui est insoluble dans le chloroforme. On la sépare, on l'essore, et on la sèche sur une plaque poreuse.

On s'est basé sur le dosage du palladium et sur celui de l'azote pour établir et admettre la formule : $2[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2Br^2$

La réaction qui donne naissance à ce corps est assez complexe. Elle se complique de la formation d'un bromhydrate de bromure de pyridine $2(C^5H^5AzBr^2)HBr$, déjà décrit par Grimaux (*Bull. Soc. chim.* [2], t. XXXVIII, p. 124, 127).

(Rosenheim et Maas, *loc. cit.*)

CHLOROIODURE DE PALLADIPYRIDINIUM.

$[Pd(C^5H^5Az)^2]Cl^2I^2$.

On agite du chlorure de palladipyridinium avec une solution d'iode dans le chloroforme. Le chlorure finit par se dissoudre, et la dissolution abandonne le chloroiodure par évaporation spontanée.

Il cristallise en aiguilles brunes; il est très stable à l'air. Il se décompose à chaud sous l'influence de l'eau et celle des alcalis étendus en donnant de l'iodure palladeux. Agité avec du sulfure de carbone, il abandonne tout son iode et se transforme en chlorure de palladopyridinium.

(Rosenheim et Maas, *loc. cit.*)

VI. — COMBINAISONS PALLADOSULFINIQUES.

Les sulfines, ou éthers sulfhydriques neutres, réagissent sur les sels palladeux en donnant naissance à des combinaisons qui rappellent les dérivés du palladoammonium, en ce sens que les deux groupes AzH^3 y sont remplacés par deux molécules d'un éther sulfhydrique :

Chlorure de palladoammonium	$[Pd(AzH^3)^2]Cl^2$.
Chlorure de palladométhylsulfine.........	$(Pd[(CH^3)^2S]^2)Cl^2$.

Ces composés semblent bien être le chlorure, le bromure, l'azotate, etc., d'un radical complexe $(Pd[(CH^3)^2S])^{II}$ divalent, et non une combinaison de $PdCl^2 + 2[(CH^3)^2S]$, car ils peuvent faire double décomposition avec divers sels pour échanger l'élément combiné au radical.

(Ardell, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XIV, p. 143.)

DÉRIVÉS DE L'ÉTHER MÉTHYLSULFHYDRIQUE.

CHLORURE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2Cl^2$. — On le prépare en additionnant une solution de chloropalladite de potassium, titrée en palladium, d'une quantité calculée de sulfure neutre de méthyle (deux molécules

de $(CH^3)^2S$ pour une molécule de $PdCl^2.2KCl$). L'odeur de l'éther sulfhydrique disparaît petit à petit et l'on voit apparaître un précipité jaune clair, floconneux; on le recueille, on le lave avec de l'eau, on le sèche et on le dissout dans un mélange de chloroforme et d'alcool; il cristallise par évaporation du dissolvant.

Prismes jaune foncé, à six faces, fusibles à 130°.

BROMURE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2Br^2$. — Cristaux fusibles à 125°.

IODURE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2I^2$. — Corps rouge noirâtre.

AZOTITE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2(AzO^2)^2$. — Composé fusible à 45°.

AZOTATE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2(AzO^3)^2$.

SULFATE DE PALLADOMÉTHYLSULFINE, $Pd[(CH^3)^2S]^2(SO^4)$.

Le bromure et l'azotate se préparent comme le chlorure. Les autres dérivés se préparent par double décomposition entre le chlorure de palladométhylsulfine et un sel alcalin.

(Ardell, *loc. cit.*)

DÉRIVÉS DE L'ÉTHER ÉTHYLSULFHYDRIQUE.

Le chlorure, le bromure et le nitrate se préparent directement : en partant de l'éther éthylsulfhydrique neutre et du chloropalladite de potassium, du bromopalladite de potassium, du nitrate de palladium. Les autres dérivés se préparent par double décomposition.

Ces préparations s'effectuent comme celles des dérivés méthyliques correspondants. Tous ces corps, sauf le bromure et l'azotite qui sont orthorhombiques, cristallisent dans le système clinorhombique.

CHLORURE DE PALLADOÉTHYLSULFINE, $Pd[(C^2H^5)^2S]^2Cl^2$. — Prismes d'un jaune rougeâtre, fusibles à 78°.

BROMURE DE PALLADOÉTHYLSULFINE, $Pd[(C^2H^5)^2S]^2Br^2$. — Prismes orthorhombiques, fusibles à 90°.

$$a:b:c::1,50322:1:0,97682.$$
$$\beta=87^\circ\ 2'.$$

IODURE DE PALLADOÉTYLSULFINE, $Pd[(C^2H^5)^2S]^2I^2$. — Fusible à 118°, instable.

AZOTITE DE PALLADOÉTHYLSULFINE, $Pd[(C^2H^5)^2S]^2(AzO^2)^2$. — Prismes orthorhombiques, fusibles à 145°.

AZOTATE DE PALLADOÉTHYLSULFINE, $Pd[(C^2H^5)^2S]^2(AzO^3)^2$. — Fusible à 50°.

On a préparé aussi un **hydrate**, un **sulfate**, un **bichromate**, un **oxalate** de palladoéthylsulfine.
(Ardell, *loc. cit.*)

DÉRIVÉS DE L'ÉTHER ISOBUTYLSULFHYDRIQUE.

CHLORURE DE PALLADOISOBUTYLSULFINE, $Pd[(C^4H^9)^2S]^2Cl^2$. — Prismes d'un jaune rougeâtre, à quatre faces, fusibles à 95°.

BROMURE DE PALLADOISOBUTYLSULFINE, $Pd[(C^4H^9)^2S]^2Br^2$. — Fusible à 140°.

IODURE DE PALLADOISOBUTYLSULFINE, $Pd[(C^4H^9)^2S]^2I^2$. — Fusible à 145°.

AZOTITE DE PALLADOISOBUTYLSULFINE, $Pd[(C^4H^9)S]^2(AzO^2)^2$. — Fusible à 155°.

On connaît également un **azotate** et un **sulfate de palladoisobutylsulfine**.

DÉRIVÉS DE L'ÉTHER ISOAMYLSULFHYDRIQUE.

CHLORURE DE PALLADOISOAMYLSULFINE, $Pd[(C^5H^{11})^2S]^2Cl^2$. — Aiguilles jaune brunâtre, à quatre faces, fusibles à 95°.

BROMURE DE PALLADOISOAMYLSULFINE, $Pd[(C^5H^{11})^2S]^2Br^2$. — Fusible à 133°.

IODURE DE PALLADOISOAMYLSULFINE, $Pd[(C^5H^{11})^2S]^2I^2$. — Fusible à 143°, brun rougeâtre.

AZOTITE DE PALLADOISOAMYLSULFINE, $Pd[(C^5H^{11})^2S]^2(AzO^2)^2$. — Fusible à 180°.

On a préparé aussi un **azotate** et un **sulfate** de palladoisobutylsulfine.
(Ardell, *loc. cit.*)

On a obtenu encore un certain nombre de dérivés composés de plusieurs sulfines différentes; tels sont les suivants :

$$Pd[(C^2H^5)^2S.(C^4H^5)^2S]Cl^2.$$
$$Pd[(C^2H^5)^2S.(C^5H^{11})^2S]Cl^2.$$
$$Pd[(C^4H^9)^2S.(C^5H^{11})^2S]Cl^2.$$

(Ardell, *loc. cit.*)

MASSE ATOMIQUE DU PALLADIUM.

Les premières déterminations relatives à la masse atomique du palladium remontent à 1826. Elles sont dues à Berzelius, qui les effectua tout d'abord : 1° en combinant le palladium au soufre; 2° en réduisant le chlorure palladeux par le mercure. Il obtint, en comparant le poids du palladium employé à celui du sulfure formé, le nombre 113,63, et, en comparant le poids du palladium déplacé au poids du chlorure primitif, le nombre 112,51 (rapporté à l'hydrogène pris pour unité).

Ces recherches n'ayant pas le caractère d'exactitude suffisant pour la détermination d'une masse atomique, Berzelius, deux ans plus tard (*Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 454), reprit l'étude de cette question. Il réduisait le chloropalladite de potassium dans l'hydrogène, et lavait ensuite le métal à l'eau pour enlever le chlorure de potassium. Comparant le poids du métal à celui du sel primitif, il obtint le nombre 105,533 avec le chloropalladite de potassium fondu, et 106,003 avec le même sel séché dans l'air sec. Il adopta le dernier nombre 106,003 (105,73 pour $H = 1,00$ et $O = 15,96$), car il avait observé que le chloropalladite, qui retient toujours un peu d'eau d'interposition, perd à la température de sa fusion du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, pendant qu'il se fait une quantité correspondante d'oxyde palladeux.

En 1847, Quintus Icilius (Voir *Index bibliographique*) détermina la perte de poids que subit le chloropalladite de potassium quand on le chauffe dans l'hydrogène, et il trouva comme moyenne de ses observations le nombre 111,879, indubitablement trop élevé.

Depuis cette époque, les valeurs adoptées par les chimistes qui ont calculé à nouveau la masse atomique du palladium sont les suivantes :

F.-W. Clarke	106,30 ($O = 15,96$).
Meyer et Seubert	106,35 ($O = 15,96$).
Seubert	106,35 ($O = 15,96$).
Van der Plaats	106,50 ($O = 16,00$).
W. Osswald	106,69 ($O = 16,00$).

Mais, comme ces valeurs ont été calculées d'après les analyses de Berzelius mentionnées ci-dessus, et que les procédés de purification des métaux du platine ont été considérablement perfectionnés depuis cette époque, il y avait encore lieu de douter de l'exactitude de ces nombres.

Dans ces dernières années, six travaux originaux ont été publiés sur cette question par les auteurs suivants :

H. Keiser, *Americ. chemical Journ.*, t. XI, p. 398 — (1889);

G. Bailey et Thornton Lamb, *Journ. of the chem. Soc.*, t. LXI, p. 745 — (1892);

H. Keller et E. Smith, *Americ. chem. Journ.*, t. XIV, p. 423 — (1892);

A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXVI, p. 146—(1893);

H. Keiser et B. Breed, *Americ. chem. Journ.*, t. XVI, p. 20 — (1894).

W.-L. Hardin, *Journal of the American chemical Society*, t. XXI, p. 943 — (1899).

Nous analyserons ces travaux avec quelques détails.

Il y a lieu de tenir compte, dans toute recherche relative à la détermination de la masse atomique d'un métal, de trois facteurs principaux : la préparation du métal d'abord, puis la nature du sel choisi pour cette détermination, et enfin la méthode employée pour analyser le sel.

Dans le cas particulier du palladium, le premier facteur acquiert une importance prépondérante, attendu que les minerais qui le fournissent habituellement n'en renferment que de petites quantités, et qu'il y est toujours accompagné non seulement des autres métaux du platine, mais aussi de nombreux métaux étrangers.

Purification du palladium. — Keiser transforme le palladium brut, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique, en chloropalladite de potassium, et celui-ci en chlorure de palladoammonium qu'il réduit dans l'hydrogène. Le métal obtenu est soumis une deuxième fois au même cycle de transformations, et transformé de nouveau en chlorure de palladoammonium.

Bailey et Lamb prennent du palladium provenant du cyanure palladeux, lui font subir les deux mêmes purifications successives que Keiser, puis le chlorure de palladoammonium précipité pour la deuxième fois est dissous dans l'ammoniaque étendue. Cette dissolution est soumise à une précipitation fractionnée par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique ; ils rejettent les premières et les dernières portions précipitées : le chlorure de palladoammonium est recueilli, lavé à l'eau froide et séché.

Keller et Smith purifient le palladium en en faisant du chlorure de palladoammonium, puis du cyanure palladeux qui est grillé et réduit; le métal qui en provient est transformé en chlorure palladeux; dans la dissolution ils font passer un courant d'acide sulfureux pour précipiter l'or, et ils y ajoutent du sulfocyanate de potassium pour précipiter le sel cuivreux formé. Ils chassent l'acide sulfureux par l'ébullition, et, séparant le premier dépôt métallique, ils achèvent la réduction du palladium par l'acide formique. C'est ce palladium qui leur sert à faire le chlorure de palladoammonium définitif.

Keiser et Breed prennent du palladium déjà purifié et le chauffent au rouge naissant dans un courant de chlore pur et sec; il se volatilise un chlorure que l'on sublime à nouveau dans un courant de chlore, et l'on obtient ainsi un mélange de chlorure palladeux et de chlorure palladique qui, dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, sert à préparer le chlorure de palladoammonium que l'on précipite fractionnellement comme le font Bailey et Lamb.

On peut faire à tous ces procédés de purification, qui reposent au fond sur le même principe, une objection fondamentale : c'est celle de l'emploi de l'ammoniaque. Le palladium brut est toujours accompagné non seulement des autres métaux du platine, mais encore d'argent, d'or, de cuivre, de fer, de plomb, de bismuth, d'étain, etc., qui préexistaient dans le minerai, ou qui ont été intro-

duits à l'état d'impuretés par les quantités considérables de plomb qu'il faut employer si l'on se sert de la méthode de H. Sainte-Claire Deville et Debray pour le traitement de la mine. L'ammoniaque sépare bien le fer, le plomb, l'étain ; mais l'argent peut être entraîné par les chlorures alcalins et redissous par l'ammoniaque ; le cuivre accompagne toujours le palladium lorsque celui-ci se précipite à l'état de chlorure de palladoammonium ; quant au rhodium, il se transforme par l'ammoniaque, non seulement en chlorure chloropurpuréorhodique, mais aussi, pour une grande partie, en chlorure roséorhodique; or celui-ci est très soluble dans l'ammoniaque et il se précipite avec le chlorure de palladoammonium sous l'influence de l'acide chlorhydrique par suite de sa transformation inverse en chlorure chloropurpuréorhodique; il peut donc accompagner indéfiniment le palladium. Il en serait de même pour l'iridium dans le cas de purification incomplète du minerai par le plomb.

La transformation en cyanure palladeux au commencement ou dans le cours des expériences n'est effective que lorsque le palladium et le platine sont seuls en présence. L'acide sulfureux précipite bien tout l'or, mais le sel cuivreux n'est pas précipité d'une façon absolue, dans ces conditions, par le sulfocyanate alcalin.

Enfin, la purification du palladium par la volatilisation de ses chlorures dans un courant de chlore n'est pas non plus d'une certitude absolue, car le palladium n'est pas le seul des métaux du platine qui puisse être volatilisé ou entraîné dans ces conditions.

Joly et Leidié ont appliqué à la préparation du palladium pur une méthode basée sur l'emploi de l'azotite de potassium (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXII, p. 1259). Le palladium est transformé en chlorure par dissolution dans l'eau régale et évaporation de la liqueur à siccité en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; le résidu est dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et la liqueur, chauffée vers 60°, est additionnée peu à peu d'azotite de potassium.

On voit se produire successivement, la liqueur étant encore légèrement acide, un dépôt d'or réduit, puis un précipité renfermant la totalité de l'iridium et du rhodium, lesquels entraînent avec eux le plomb, le bismuth, l'étain et une partie de cuivre; ensuite, la liqueur devenant alcaline, tout le fer et le reste du cuivre se précipitent.

On porte quelques instants à l'ébullition, on laisse refroidir et on filtre. Cette liqueur ne renferme plus que le palladium avec des traces de platine, tous deux sous forme d'azotites doubles. On transforme ceux-ci en chlorures par l'action de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on traite le résidu par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; la totalité de l'argent et la majeure partie du reste du platine restent insolubles; la liqueur filtrée est précipitée par le cyanure mercurique. Le cyanure palladeux est lavé, séché et grillé; le métal qu'il donne est réduit dans l'hydrogène. On fait subir au palladium une deuxième série de transformations en chlorure palladeux, puis en palladonitrite de potassium, enfin en chloropalladite de potassium; celui-ci est soumis à une série de cristallisations faites en solutions sursaturées; enfin, il est essoré et desséché.

Choix du sel de palladium. — Quatre des auteurs précités ont accordé la préférence au chlorure de palladoammonium.

Le premier en date, Keiser, renonça à l'emploi du chloropalladite de potassium à cause de la difficulté que l'on éprouve à l'obtenir exempt d'eau d'interposition; il renonça, pour les mêmes raisons, et de plus parce qu'ils sont très hygroscopiques, aux chloropalladites de sodium et d'ammonium, ainsi qu'au chloropalladate d'ammonium. Il employa le chlorure de palladoammonium, parce qu'il est facile à préparer et à manier, qu'il est stable et par suite facile à sécher, et qu'enfin il est anhydre et non hygroscopique.

Bailey et Lamb renoncèrent d'abord au chloropalladite de potassium pour les mêmes raisons, puis au cyanure palladeux ainsi qu'au cyanure de palladoammonium par suite de l'impossibilité à laquelle ils se sont heurtés d'obtenir ces deux corps exempts des sels étrangers employés à leur préparation ou possédant une composition constante, et ils ont aussi adopté le chlorure de palladoammonium.

Keller et Smith, ainsi que Keiser et Breed, se sont également arrêtés à l'emploi de ce sel, après avoir rejeté l'emploi du sulfure de palladium obtenu en chauffant le chlorure de palladoammonium dans un courant d'hydrogène sulfuré; on ne peut en effet se baser sur la composition d'un sulfure ainsi préparé, et, en outre, la décomposition de l'hydrogène sulfuré sous l'influence de la chaleur, décomposition qui donne du soufre et de l'hydrogène, complique singulièrement la nature et la composition des produits formés.

Joly et Leidié ont employé le chloropalladite de potassium; ils ont tourné la difficulté de l'eau d'interposition en mettant à profit l'observation de Seubert qui avait remarqué, dans l'emploi du chloroplatinate de potassium, que l'inconvénient dû à l'eau d'interposition disparaissait si l'on faisait cristalliser le sel à chaud dans des dissolutions saturées que l'on agite continuellement. Ce sel perd ainsi facilement son eau d'interposition. Leur choix a été déterminé par cette considération qu'il était nécessaire, pour une expérience de contrôle, d'employer un sel et une méthode d'analyse autres que ceux employés par leurs prédécesseurs.

Hardin emploie le chlorure et le bromure de palladophénylammonium, bien que ces sels soient d'une préparation assez compliquée et possèdent un poids moléculaire très élevé, ainsi que le bromopalladite d'ammonium.

Méthode analytique. — Keiser, Bailey et Lamb, Keiser et Breed, dessèchent le chlorure de palladoammonium à des températures variant entre 110°-120° et 120°-130°; il ne semble pas que le sel se décompose dans ces conditions. Ils le réduisent à haute température dans un courant d'hydrogène pur et sec, et ils obtiennent : d'une part le métal, d'autre part du chlorure d'ammonium qui se forme suivant l'équation : $Pd(AzH^3)^2Cl^2 + H^2 = Pd + 2\,AzH^4Cl$, et qui est recueilli pour y doser le chlore sous forme de chlorure d'argent. Afin d'éviter l'occlusion de l'hydrogène, ils laissent refroidir le métal dans un courant de ce gaz jusqu'au-dessous du rouge, puis le chassent par un courant d'air sec; l'eau, s'il s'en forme, se trouve éliminée par l'air sec et chaud. Pour

plus de sûreté, Bailey et Lamb chauffent le métal dans le vide au rouge sombre pendant douze heures, jusqu'à ce que la trompe à mercure n'enlève plus de gaz.

On peut faire à cette méthode deux reproches : 1° rien ne prouve que le palladium ne s'oxyde pas légèrement dans ces conditions ; 2° il ne se forme pas dans cette réaction que du chlorure d'ammonium, il se forme aussi de l'acide chlorhydrique et de l'azote et il y a une perte de chlore ; aussi ont-ils renoncé à utiliser le dosage du chlore pour servir de contrôle au dosage du palladium.

Keller et Smith, ayant observé que, pendant la réduction, le chlorure de palladoammonium décrépitait (ce que l'on peut éviter en opérant bien), et qu'une partie du palladium se trouvait volatilisée (observation qui tendrait à faire mettre en doute la pureté de leur métal), ont eu recours à une autre méthode. Ils dessèchent le chlorure de palladoammonium à 110°, et ils en dissolvent un poids représentant $0^{gr},5$ à 1 gramme de métal dans 130 à 150 centimètres cubes d'eau renfermant de 23 à 33 pour 100 d'ammoniaque ; cette dissolution est électrolysée à froid dans une capsule de platine dont la face intérieure est argentée et sert d'électrode négative, avec une intensité de courant de 0,8 à 1 centimètre cube de gaz tonnant à la minute. L'opération terminée, on décante la dissolution, on lave la capsule et on la sèche dans le vide sec ; ensuite on la chauffe d'abord à 140°, puis à 205°-215°, dans l'air ou dans l'acide carbonique ; la précipitatiou est complète et le palladium n'occlut aucun gaz.

Joly et Leidié ont primitivement, comme Berzelius, réduit le chloropalladite de potassium au rouge sombre dans l'hydrogène, mais les lavages n'enlèvent jamais tout le chlorure de potassium au métal réduit, ce qui élève le poids atomique. Ils préfèrent y doser le palladium par l'électrolyse (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXVI, p. 146). Le chloropalladite est dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; cette solution doit renfermer, pour 60 centimètres cubes, un poids de sel représentant environ 0,5 de métal et 0,60 d'acide libre ; elle est maintenue à 50°-55° afin de chasser le chlore qui formerait du chloropalladate insoluble en présence du chlorure de potassium ; le courant a une intensité constante de $0^{amp},1$; au bout de dix à douze heures, l'opération est terminée. L'électrode négative qui reçoit le dépôt adhérent de palladium a la forme d'un cylindre, on la chauffe dans un courant d'hydrogène, on la laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique et on la pèse dans un tube fermé. Le liquide évaporé à sec donne le chlorure de potassium que l'on calcine dans un creuset de porcelaine afin d'éviter la décomposition du chlorure, comme cela arrive, ainsi que l'a remarqué Seubert (*Liebig's Ann.*, t. CCVII, p. 1), lorsqu'on se sert d'une capsule de platine.

Résultats [1]. — Keiser réduit le chlorure de palladoammonium dans l'hydrogène. En comparant le poids du palladium réduit au poids du sel primitif, il obtint dans deux séries d'expériences deux minima : 106,292 et 106,286, et deux maxima : 106,455 et 106,459, donnant comme écarts 0,167 à 0,169. La moyenne générale est de **106,351.**

(1) Tous les nombres rapportés dans le résumé des résultats relatifs à la masse atomique du palladium sont calculés pour : H = 1,00, et O = 15,96.

Keller et Smith, qui électrolysent le chlorure de palladoammonium en solution ammoniacale, ont obtenu aussi, dans deux séries d'expériences, deux minima : 106,915 et 106,885, et deux maxima : 106,928 et 106,955, avec un écart de 0,013 à 0,070. La moyenne générale est de 106,914. Ils rejettent comme trop élevé à priori le nombre 107,70 qu'ils avaient obtenu par la transformation du chlorure de palladoammonium en sulfure palladeux opérée en chauffant le chlorure dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Bailey et Lamb, ayant réduit le chloropalladite de potassium dans l'hydrogène, et mesuré le rapport du chlorure de potassium au palladium métallique, ont été conduits au nombre 104,84. Ils n'acceptent pas ce chiffre, et préfèrent la réduction du chlorure de palladoammonium par la chaleur. Ils ont fait cinq séries d'expériences sur du chlorure de palladoammonium purifié avec le plus grand soin par deux méthodes différentes. La moyenne générale d'un grand nombre de déterminations les a conduits à deux nombres, savoir : 106,368, si l'on compare le poids du chlore au poids du palladium, et 105,459, si l'on compare le poids du palladium réduit au poids du sel primitif. C'est cette dernière valeur qu'ils considèrent seule comme exacte, à cause de l'erreur provenant de la décomposition du chlorure d'ammonium, erreur que nous avons signalée plus haut.

Joly et Leidié, en réduisant le chloropalladite de potassium dans l'hydrogène, comme Bailey et Lamb, ont obtenu des nombres compris entre 105,560 et 105,671 dont la valeur moyenne est 105,665. Ils ont contrôlé cette méthode par l'électrolyse du même sel. En employant le chloropalladite desséché dans le vide sec à 100°, ils ont trouvé, en comparant le poids du palladium à celui du chlorure de potassium, des nombres compris entre 106,368 et 105,694, et, en comparant le poids du palladium à celui du sel primitif, des nombres compris entre 105,374 (minimum) et 105,545 (maximum). Ce sont ces dernières valeurs qu'ils adoptent; celles déduites de la pesée du chlorure de potassium offrant moins de précision à cause de la longueur des évaporations. Leur moyenne générale est de 105,438, nombre qui diffère peu de celui (105,459) qui a été déduit par Bailey et Thornton Lamb de l'analyse du chlorure de palladoammonium.

Keiser et Breed ont trouvé, pour deux séries d'expériences effectuées sur les sels purifiés par leurs deux procédés, des nombres très voisins du nombre 106,25.

Enfin, par le dosage du palladium dans le chlorure et le bromure de palladophénylammonium, dosages contrôlés par celui du palladium dans le bromopalladite d'ammonium, Hardin est arrivé aux nombres suivants : pour H = 1, Pd = 106,747 ; et pour O = 16, Pd = 107,0,14.

En résumé, les nombres proposés pour représenter la valeur de la masse atomique du palladium sont compris entre deux limites extrêmes : 106,91 et 105,43 ; ils se rapprochent les uns du nombre 106,30, les autres du nombre 105,50, de manière à former pour ainsi dire deux groupes distincts.

Nombres voisins de 106,30	106,91	(Keller et Smith).
	106,74	(Hardin).
	106,35	(Keiser).
	106,25	(Keiser et Breed).

Nombres voisins de 105,50	105,73	(Berzelius).
	105,45	(Bailey et Thornton Lamb).
	105,43	(Joly et Leidié).

Les nombres voisins de 106,30 n'ont été obtenus que par l'analyse d'une seule combinaison : le chlorure de palladoammonium, ou d'une combinaison assez complexe : le chlorure de palladophénylammonium. Les nombres voisins de 105,50 l'ont été, au contraire, par l'analyse de deux combinaisons très dissemblables à tous points de vue, savoir : le chloropalladite de potassium et le chlorure de palladoammonium, et ont été contrôlés sur ce dernier par deux méthodes analytiques différentes.

En présence de ces écarts relativement assez considérables, nous n'avons pas voulu accepter de parti pris le nombre **106.30**, pas plus que le nombre **105,50**. Nous avons adopté, dans la rédaction de cet ouvrage, pour exprimer la valeur de la masse atomique du palladium le nombre entier :

$$\mathbf{Pd = 106,00}$$

et nous avons employé, pour les masses atomiques des autres éléments, les nombres les plus récemment calculés par Meyer et Seubert, en fonction de $H = 1,00$ et de $O = 15,96$.

Valence du Palladium. — L'atome du palladium se comporte tantôt comme un élément divalent, tantôt comme un élément tétravalent.

Il est divalent dans le chlorure palladeux et l'oxyde palladeux, par exemple (dérivés *pallado*) :

Chlorure palladeux :	$[Cl - Pd - Cl]$.
Oxyde palladeux :	$[Pd = O]$.

Il est tétravalent, par exemple dans le chlorure palladique et l'oxyde palladique (dérivés *palladi*) :

Chlorure palladique :	$Cl^2 = Pd = Cl^2$.
Oxyde palladique :	$O = Pd = O$.

E. LEIDIE.

BIBLIOGRAPHIE DU PALLADIUM

BAILEY and THORNTON LAMB. — The atomic weight of Palladium. *Journ. of the chemical Society*, LXI, 745 — (1892). — *Deut. chem. Gesell.*, XXV, R., 765 — (1892).
BAUBIGNY. — Ueber ein neues Palladiumsalz. *Ann. der Chem. und Pharm. Supp.*, IV, 253 — (1865).
BAUDRIMONT (A.). — Expériences sur la ténacité des métaux malléables faites aux températures de 0°, 100°, 200°. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XXX, 304. — *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XXXI, 115 — (1850).
BAUER. — Ueber einige Legirungen. *Deut. chem. Gesell.*, IV, 449 (451).— (1871).
BAUMANN. — Zur Kenntniss des aktiven Sauerstoffs. *Zeit. für physiologische Chemie*, V, 244-256 — (1881). — *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 2146 — (1883).
BÉCHAMP. — Faits pour servir à l'histoire analytique du palladium et de l'argent. *Journ. Pharm. et Chim.* [3], XXIII, 413 — (1853).
BECQUEREL (E). — Recherches sur la conductibilité des corps solides et liquides. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XXII, 416. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], XVII, 242 — (1846).
BECQUEREL (Ed). — Recherches sur la détermination des hautes températures. *Compt. rend Acad. des Sciences*, LVII, 855. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], LXVIII, 66 (136) — (1863).
BÉKÉTOFF. — Sur la chaleur atomique de l'hydrogène. *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 197 —(1879).— *Société chim. russe*, 7/19 déc. 1878.
BENNECKE, RIENECKER und ZINKEN. — Ueber das Palladium in Herzogthum Anhalt-Bernburg. *Poggend. Ann.*, XVI, 491 — (1829).
BERTHELOT. — Sur la décomposition des hydracides par les métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXVII, 619 — (1878). — *Ann. Chim. et Phys.* [5], XVI, 433 — (1879).
BERTHOLLET (Lettre à Berthollet). — *Ann. Chim. et Phys.* [1], LIV, 198 — (1804).
— Expériences de MM. Chénevix et Descotils sur le platine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LXVIII, 86 — (1808).
BERZELIUS. — Extraits des Mémoires sur l'oxydation et la sulfatation de certains métaux *Ann. Chim. et Phys.* [1]. LXXXIII, 168 — (1812); LXXXVII, 138 — (1813).
— Ueber das Selenium. *Journ. Chem. Schweigger*, XXIII, 439 — (1818).
— Recherches sur les métaux qui accompagnent le platine, et sur la méthode d'analyser les alliages natifs ou les minerais de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XL, 51;72-82; 138-165; 337-350 — (1829).
— Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegirungen oder Platinerze. *Poggend. Ann.*, XIII, 435 (454) — (1828) — Zerlegung der Oro poudre. *Poggend. Ann.*, XXXV, 514 — (1836).
— *Traité de Chimie générale, végétale et animale.* 5e édition (2e édition française, traduite par Hœfer et Esslinger). Palladium, II, 457. — Alliages du palladium, II, 464. — Oxydes de palladium, II, 461. — Sulfures de palladium, II, 463. — Chlorures de palladium, IV, 304-312. — Sels de palladium, IV, 312-315. — Poids atomique du palladium, IV, 544.
BLONDLOT. — Sur le diamagnétisme de l'hydrogène condensé. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXV, 68 — (1877).
BONSDORFF. — Beitrage zur Beantwortung der Frage, ob Chlor, Iod und mehrere undere Metellaoïdsauren und basenbildende Körper wie der Sauerstoff seyen. *Poggend. Ann.*, XI, 124 — (1827); XVII, 247; XVIII, 331 — (1829); XIX, 336 (347) — (1830).
— Essai sur la question de savoir si le chlore, l'iode et plusieurs autres métalloïdes sont des corps formant, comme l'oxygène, des acides et des bases. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XLIV, 189, 244, 259 — (1830).
BÖTTGER. — Palladiumchlorür, ein ausgezeichnetes Reagens für verschiedene gase. *Poggend. Ann.*, CVI, 495. — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXVI, 233 — (1859). — *Rép. Chimie pure*, I, 402 — (1859).

BÖTTGER (R.). — Ueber das Auftreten activen Wasserstoffgases bei der Electrolyse angesaüerten Wassers mittelst eines als Katode dienenden Palladiumblechs. *Journ. für prackt. Chem.* [1], CVII, 41 — (1869).
— Reducirende Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladium. *Deut. chem. Gesell.*, IV, 809 — (1871).
— Ueber das Verhalten von Platin und Palladium zu ameisensaurem Natron. *Chem. Centralblatt*, 1874, p. 322, 371.
— Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elecktrolytischen Wege mit Wasserstoff übersätigen Palladiumblechs. *Jahresberitcht für Chem.*, 1874, p. 295.
— Palladiumwasserstoff. *Deut. chem. Gesell.*, IX, 1795 — (1876).
BOUSSINGAULT. — Sur la siliciuration du platine et de quelques métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXII, 591 — (1876). — *Bull. Soc. chim.* [3], XXVI, 265 — (1876). — *Ann. Chim. et Phys.* [5], VIII, 145 — (1876); XV, 91 — (1878).
BRÉANT — Description d'un procédé à l'aide duquel on obtient une espèce d'acier fondu semblable à celui des lames damassées orientales. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XXIV, 388 — (1823).
BRUNNER. — Ueber die Einwirkung des Wasserstoffgases auf die Lösungen einiger Metallsalze. *Poggend. Ann.*, CXXII, 153 (159) — (1864).
BUNSEN. — Ueber das Rhodium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 265 (267) — (1868). — *Bull. Soc. chim.* [2], XI, 308 — (1869).

CAHOURS et GAL. — Recherches sur de nouveaux dérivés de la triéthylphosphine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXX, 1380 — (1870).
— Recherches relatives à l'action des chlorures de platine, de palladium et d'or sur les phosphines et les arsines. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXI, 208 (214). — *Bull. Soc. chim.* [2], XIV, 387 — (1870).
CAILLETET et COLLARDEAU. — Recherches sur les condensations des gaz de l'électrolyse par les corps poreux, et, en particulier, par les métaux de la famille du platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXIX, 830, 834 — (1894).
CAMPBELL. — On the oxydation of some gases with Palladinized copper oxide. *Americ. chem. Journ.*, XVII, 581 — (1895).
CAMPBELL and HART. — On the quantitative determination of hydrogen by means of Palladium chlorid. *Americ chem. Journ.*, XVIII, 294 — (1896).
CAREY-LEA. — Sur la méthylamine. *Rép. Chim. pure*, VI, 66. — *Chemical News*, VI, 66 — (1862).
CHANDLER ROBERTS. — Note sur la démonstration expérimentale de l'accroissement de volume que subit le palladium par sa combinaison avec l'hydrogène. *Ann. Chim. et Phys.* [4], XVIII, 381 — (1869).
CHANDLER ROBERTS et WRIGHT. — Sur la chaleur spécifique de l'hydrogène occlus dans le palladium. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 120 — (1873). — *Chemical News*, XXVI, 237, 286 (1872).
CHÉNEVIX. — Annonce d'un nouveau métal. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLVI, 333, 336 — (1803).
— Sur la nature d'une substance métallique récemment vendue à Londres comme un nouveau métal sous le nom de *Palladium*. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLVII, 151, 192 — (1803).
— Enquiries concerning the nature of a metallic substance lately sold in London as a new metal under the title of Palladium. *Philos. Transact.*, 93, 290 (1803).
CLARKE. — Further observations respecting the decomposition of the Earths and other experiments made by burning a higly compressed mixture of the gaseous constituens of water. — *Thomson Ann. Philos.*, IX, 89, 96, 194, 202. — *Gilb. Ann.*, LXII, 337-398. — *Schweigger Journal*, XXI, 382, 396 — (1817).
CLAUS. — Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *St-Pétersbourg*, 1847. — *Dorpat*, 1854.
CLOUD. — Sur la découverte du palladium dans un alliage natif d'or. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LXXIV, 99-105 — (1810).
— An account of experiments made on Palladium, found combined with pure Gold. *Americ. Philos. Soc. Transact.*, VI, 407, 410 — (1809). — *Gilb. Ann.*, XXXVI, 310-313. — *Schweigger Journal*, I, 362-373 — (1811).
COCK. — On Palladium, its extraction alloys, etc. *Proced. chem. Soc.*, I, 161-163 (1841-1843).
— Ueber die Darstellung des Palladiums. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIX, 236-240 — (1844). — *Journ. für prackt. Chem.* [1], XXX, 20-23 — (1843). — *Ann. des Mines* [4], V, 443 — (1844).
COLLET-DESCOTILS. — Sur le rhodium et le palladium. *Journ. des Mines*, XVIII, 185 — (1805).

Coquillion. — Action du platine et du palladium sur les hydrocarbures. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVII, 444 — (1873); LXXX, 1089 — (1875).
— Procédé pour doser les hydrocarbures, et en particulier le grisou, dans les mines. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXIII, 394 — (1876).
— Sur les limites dans lesquelles peut se produire l'explosion du grisou et sur de nouvelles propriétés du palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXIII, 709 — (1876).
— Sur les appareils grisoumètres qui peuvent servir à doser l'hydrogène protocarboné dans les mines. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXIV, 458 — (1877).
— Sur la dissociation des carbures au moyen du fil de palladium et sur le rapprochement de ces faits avec les actions de présence ou phénomènes catalytiques. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXIV, 1503 — (1877).
— Application du fil de palladium au dosage des hydrocarbures mêlés en petites proportions dans l'air. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXV, 1106 — (1877).
— De l'action particulière du fil de platine, modification apportée au grisoumètre. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXVII, 795 — (1878).
Croft. — Notes on some compounds of Palladium. *Chemical News*, XVI, 53. — *Zeit. für Chem.*, III (nouv. sér.), 671; X *de la collection* — (1867).

Despretz. — Troisième note sur la fusion et la volatilisation des corps. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XXIX, 545 — (1849).
Dewar (J.). — On the motion of a Palladium plate during the formation of Graham's Hydrogenium. *Philosoph. Magazine* [4], XXXVII, 424 — (1869).
— Note on the specific heat of hydrogenium. *Philos. Magazine*, XLIV, 400 — (1872).
— On the physical constants of hydrogenium. *Edinburgh roy. Soc. Transact.*, XVII, 167 — (1873).
— *Philos. Magazine* [4], XLVII, 334-342 — (1874). — *N. Arch. Sc. ph. et nat.*, L, 207 (1874).
— The absorption of Hydrogen by Palladium at high temperatures and pressures. *Chemical News*, LXXVI, 274 — (1897).
Dreschel. — Ueber Harnstoffpalladiumchlorür. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XX, 469 — (1879).
Dufet. — Déterminations cristallographiques. Palladonitrite de potassium hydraté, *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XVIII, p. 420 — (1895). — Palladodichloronitrite de potassium, *ibid.*, XV, 206, 292 — (1892) [et *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXV, 111]. — Chlorure de palladoammonium. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, XVIII, 219 — (1895).
Dulong et Thénard. — Note sur les propriétés que possèdent quelques métaux de faciliter la combinaison des fluides élastiques. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XXIII, 440 — (1823).

Engel. — Sur l'oxydation de l'acide hypophosphoreux par un palladium hydrogéné en l'absence d'oxygène. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CX, 786 — (1890).
— Sur l'hypophosphite de cuivre et sa décomposition par le palladium précipité. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXIX, 518 — (1899).

Faraday et Stodart. — Experiments on the alloys of steel, made with a view to its improvement. *Quart. Journ. Sci.*, IX, 319-330 — (1820).
— Expériences sur les alliages de l'acier faites dans le but de le perfectionner. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XV, 127-144 — (1820). — *Annales des Mines*, VI, 261 et suiv. — (1821).
Favre. — Recherches thermiques sur le caractère métallique de l'hydrogène associé au palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXI, 214 — (1870).
— Recherches sur la pile. De l'origine de la chaleur mise en jeu dans les couples et qui n'est pas transmissible au courant. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 1257 — (1874).
— Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides et la chaleur dégagée dans l'acte de cette absorption. Relations de ces effets avec la chaleur de liquéfaction et de solidification des gaz. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVII, 649 — (1873). — *Ann. Chim. et Phys.* [5], I, 209 (254) — (1874).
Fehling. — Ueber einige Verbindungen der Palladiumhaloïde mit Ammoniak. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXIX, 110-118 — (1841).
Fellenberg. — Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. *Poggend. Ann.*, L, 61 (65) — *Kastner Arch. natur.*, XIV, 145-161 — (1840).
Fink. — Sur les combinaisons phosphopalladiques. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXV, 176 — (1892).
— Éthers phosphopalladiques. Dérivés ammoniacaux des éthers phosphopalladeux et phosphopalladiques. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXIII, 603 — (1896).
— Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXVI, 646 — (1898).

Fischer. — Nachtrag zu dem Aufsätzen über Metallreductionen durch audere Metalle aufnassen Wege. *Poggend. Ann.*, IX, 256; X, 603 (607) — (1827); XII, 499 (504) — (1828).
— Bemerkungen über die Platinmetalle. *Poggend. Ann.*, XVIII, 256 — (1830).
— Zur Geschichte des Palladiums. *Poggend. Ann.*, LXXI, 431-444. — *Schweigger Journ.*, LI, 192 (201) — (1847).
— Ueber die Salpetrichsauren Salze. *Poggend. Ann.*, LXXIV, 115 (123) — (1848). — *Journ. für prackt. Chem.* [1], XLVI, 318 — (1849).
Fizeau. — Tableau des dilatations par la chaleur des divers corps simples, etc... *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVIII, 1125 — (1869).
Fodor. — Zum Nachweis des Kohlenoxyds. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XX, p. 571 — (1881); XXII, 81 — (1883).
Fourcroy et Vauquelin. — Extrait d'un mémoire sur le platine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLVIII, 177 — (1803). — *Institut national*, 3 vendémiaire an XII (26 septembre 1803).
— Sur le platine brut, sur l'existence de plusieurs métaux ot d'une espèce nouvelle de métal dans cette mine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLIX, 188, 219 — (1803). — *Institut national*, 17 vendémiaire an XII (10 octobre 1803).
— Sur le platine brut, ou première suite de recherches sur le nouveau métal contenu dans le platine brut. *Ann. Chim. et Phys.* [1], L, 3 — (1803). — *Institut national*, 23 pluviôse an XII (13 février 1804).

Gehlen. — Prufende Verhandlungen über das von Chenevix künstlich nachgemachte Palladium. *Neues allgemeines Journal der Chemie*, 1, 529 — (1803).
Gehlen et Rose. — Sur le palladium artificiel. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LII, 5-16 — (1804)
Gibbs (W.). — Untersuchungen über die Platinmetalle. *Journ. für prackt. Chem.* [1], XCI, 171-178 — (1861). — *Sillim. Americ. Journ.* [2], XXXIV, 341.
Gladstone and Tribe. — Untersuchungen über die Wirkung von Stoffen in nascirendem und occludirtem Zustande. *Deut. chem. Gesell.*, XII, 389 — (1879).
Gmelin und Wöhler. — Neue Cyanverbindungen. *Journ. Chem. Sweigger*, XXXVI, 230 — (1822).
Godeffroy. — Eigenschaften einiger Cœsium und Rubidium verbindungen. *Jahresb. für Chem.*, 1876, p. 227; 1878, p. 238.
Gore. — Reduction of metallic solutions by means of gases. *Chemical News*, XLVIII, 295. — (1883).
Gouy. — Recherches photométriques sur les flammes colorées. *Ann. Chim. et Phys.* [5], XVIII, 5 — (1879).
Graham (Th.). — Sur l'absorption et la séparation dialytique des gaz par les membranes colloïdales. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXIII, 471 — (1866). — *Ann. Chim. et Phys.* [4], XII, 497 (506) — (1867). — *Ann. der Chem. und Pharm., Supp.*, V, p. 1, 33, 53 — (1867).
— Sur l'occlusion du gaz hydrogène par les métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVI, 1014. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], XIV, 315; XV, 501 — (1868). — *Ann. der Chem. und Pharm., Supp.*, VI, 284 — (1868). — *Chemical News*, XVIII, 55 — (1868).
— Sur l'hydrogène dans ses rapports avec le palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVIII, 101-112 — (1869).
— Nouvelles observations sur l'hydrogénium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVIII, 1511 — (1869).
— De l'hydrogène dans ses rapports avec le palladium. *Ann. Chim. et Phys.* [4], XVI, 188-201 — (1869).
— On the absorption and dialytic separation of gases by colloïd septa. *Philosoph. Transact.*, CLVI, 399-439. — *Philosoph. Magazine*, XXXII, 401-503 — (1866).
— On the occlusion of hydrogene gas by metals. *Roy. Soc. Proced.*, XVI, 422. — *Philosoph. Magazine*, XXXVI, 63 — (1868).
— On the relation of hydrogene to palladium. *Roy. Soc. Proced.*, XVII, 212 — (1869).
— Additional observation on hydrogenium. *Roy. Soc. Proced.*, XVII, 500. — *Philosoph. Magazine*, XXXVIII, 459 — (1869).
Grampe. — Ueber Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen. *Deut. chem. Gesell.*, VII, 1721 — (1874).
Gvosdarew. — Sur les combinaisons éthylène-diaminiques du palladium. *Journ. Soc. phys. chim. Russe*, XXVIII, 218 — (1896).

Hardin (W.-L.). — Derivates and atomic Mass of Palladium. *Journal of the American chemical Society*, t. XXI, p. 913 à 955 — (1899).

HEMPEL. — Ueber die gazanalytische Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption. *Deut. chem. Gesell.*, XII, 636 — (1879).
— Die fractionnirte Verbrennung von Wasserstoff und Sumpfgas. *Deut. chem. Gesell.*, XII, 1006 — (1879).
— Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases. *Zeit. für. analyt. Chem.*, XVIII, 399 — (1879).
HOITSEMA. — Palladium-Wasserstoff. *Zeit. für physik. Chem.*, XVI, 1 — (1895).
— Le Palladium et l'Hydrogène. *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles* [1], XXX, 44 à 99 — (1897).
HOLBORN and WIEN. — Measurement of high Temperatures. *Journ. of the chem. Soc.*, LXX, *ii*, 87 — (1876).
HOPPE-SEYLER. — Ueber Erregung des Sauerstoffs durch nascirend Wasserstoffs. *Deut. chem. Gesell.*, XII, 1551 — (1879); XVI, 117 — (1883).
— Ueber die activierung des Sauerstoff..... *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 1201, 1208, 1917 — (1883); XXII, 2215 — (1889).
HOUSTON. — Formules d'alliages non magnétiques. *Jahresbericht für Chem.*, 1888, p. 2659.

ISAMBERT. — Sur la combinaison du gaz ammoniac avec le chlorure et l'iodure de palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XCI, 768 — (1880).

JAHN. — Ueber die synthetische Bildung von Formaldehyde. *Deut. chem. Gesell.*, XXII, 989 — (1889).
JOANNIS. — Chaleur de formation des principaux composés palladeux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XCV, 295 — (1882).
JOHNSON und LAMPADIUS. — Ueber brasilianisches Palladgold und dessen Ausbringen und Scheidung. *Journ. für prackt. Chem.* [1], X, 50 ; XI, 309-315 — (1837).
JOLY et LEIDIÉ. — Recherche et séparation des métaux du platine et en particulier du palladium et du rhodium en présence des métaux communs. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXII, 1259 — (1891).
— Sur le poids atomique du palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXVI, 146 — (1893).

KANE. — Contributions to the chemical history of Palladium and Platinum. *Philos. Transact.*, (1842), I, 275-308. — *Jahresbericht von Berzelius*, XXVI, 231 — (1842).
KEFERSTEIN. — Ueber die Kristallformen einiger chemischen verbindungen. *Poggend. Ann.*, XCIX, 275 (282). — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXIX, 303 — (1856).
KEISER. — Ueber die Verbrennung abgewogener Mengen von Wasserstoff, und über das Atomgewicht des Sauerstoffs. *Deut. chem. Gesell.*, XX, 2323 — (1887).
KEISER (E.-H.). — Redetermination of the atomic Weight of Palladium. *Americ. chemical Journ.*, XI, 398-403. — *Chemical News*, LIX, 269 — (1889).
KEISER (E.-H.) and BREED (M.-B.), — The atomic Weight of Palladium. *Americ. chemic. Journ.*, XVI, 20-28 — (1894).
KELLER (H.-F.) and SMITH (E.-F.). — The atomic Weight of Palladium. *Americ. chemic. Journ.*, XIV, 423-434 — (1892). — *Deut. chem. Gesell.*, XXVI, R., 38 — (1893).
KERN. — On the action of Sulfocyanides on Palladium chloride and Nitrate. *Chemical News*, XXXII, 242 — (1875).
— On some preliminary researches on the action of metallic magnesium on certain metallic salts. *Chemical News*, XXXII, 309 — (1875); XXXIII, p. 112, 236 — (1876).
— On some reactions of iodine and Palladium chloride with Potassium ferrocyanide. *Chemical News*, XXXIII, 184 — (1876).
— On Russian platinum-ore from the Oural Montains. *Chemical News*, XXXV, 88 — (1877).
KOLBE. — Ueber die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases. *Journ. für prackt. Chem.* [2], IV, 418 — (1871).
KRAKAU. — Ueber das electrische Leitungsvermögen des Palladiumhydrürs. *Zeit. für anorg. Chem.*, III, 380 — (1893).
— Ueber die Dissociationsspannung des Palladiumswasserstoffs. *Zeit. für anorg. Chem.*, VIII, 395 — (1895).
— Ueber die electrische Leitunsfähigkeit des Palladiumwasserstroffs in Zusammenhang, mit seiner Dissociationsspannung. *Zeit. für phys. Chem.*, XVII, 689 — (1895).
KRAUT. — Platin oder Palladium in ammoniakhaltigem Sauerstoff. *Deut. chem. Gesell.*, XX, 1113 — (1887)

KURNAKOW und GWOSDAREW. — Ueber die Æthylendiaminverbindungen. *Zeit. für anorg. Chem.*, XXII, 384 — (1900).

LANG. — Ueber neue Platinoxydulverbindungen. *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXXIII, 415-424 — (1861).
— Beitrage zur Kenntniss der Salpetrigsauren Salze. *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXXVI, 295-307 — (1862); LXXXVIII, 415 — (1863).
— Om några nya Platinaoxydulföreningar. *Upsala*, 1861, p. 53.
LASSAIGNE. — Mémoire sur les combinaisons de l'iode avec le palladium et l'iridium. *Journal de Chimie médicale* [1], IX, 447 — (1833); [2], I (XI *de la collection*), 57-63 — (1835); V, 349 (XIV *de la collection*) — (1838).
— Observations sur le degré de sensibilité de divers réactifs pour l'iode et ses divers composés. *Journ. Chim. méd.* [3], VII, 142. — *Journ. Pharm. et Chim.* [3], XIX, 428 — (1851).
LEIDIÉ et JOLY. — (Voir Joly et Leidié).
LISENKO. — Correspondenzen aus St-Petersburg. *Deut. chem. Gesell.*, V, 29 (8/20 déc. 1872).
LOCKYER. — Les éléments présents dans la couche du soleil qui produisent le renversement des raies spectrales. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVI, 317 — (1878).
LOISELEUR. — Sur quelques dérivés oxaliques complexes du palladium. *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux.* Séance du 13 avril 1900.
— Sur l'acide palladooxalique et ses sels. *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux.* Séance du 9 mars 1900.
— Sur un nouvel acide complexe et ses sels; acide pallado-oxalique et ses sels. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXXI, 262 — (1900).

MAILFERT. — Recherches sur l'ozone. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XCIV, 860, 1186 — (1882).
MATTHIESSEN. — Ueber die elecktrische Leitungsfähigkeit der Metalle. *Poggend. Ann.*, CIII, 428. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], LIV, 255 — (1858).
MERGET. — Sur la diffusion des vapeurs mercurielles. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXIII, 1356. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], XXV, 121. — *Journ. Pharm. et Chim.* [4], XV, 50 — (1871-1872).
— Recherches photochimiques sur l'emploi des gaz comme révélateurs. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVI, 1470; LXXVII, 38 — (1873).
MOISSAN. — Nouvelles recherches sur le fluor. *Ann. Chim. et Phys.* [6], XXIV, 224 (249) — (1891).
— Étude sur quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur du four électrique. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXVI, 1429 — (1893).
— Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXIII, 16. — *Bull. Soc. Chim.* [3], XX, 1292 — (1896).
MOND (L.), RAMSAY (W.) and SHIELDS (J.). — On the Occlusion of the Hydrogene and Oxygene by Palladium. *Chemical News*, LXXVI, 317, 319 — (1897).
MOUTIER. — Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXIX, 1242 — (1874).
MÜLLER (Hugo). — Ueber die Palladamine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI (*nouvelle série* X), 341-368. — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LIX, 29-51 — (1853). — *Inaugural Dissertation*, Göttingen (1853).
— Sur la palladamine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XL, 321-327 — (1854).
MUSSIN-PUSCHKIN. — Ueber Palladium. *Neues allgem. Journ. Chem.* (Gehlen), III, 450. — *Journ. Chim.* (Van Mons), VI, 229 — (1804).

NEUMANN. — Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen. *Monat. für Chemie*, XIII, 40 (47) — (1892).
NEUMANN und STREINTZ. — Das Verhalten einiger Metalle zu Gasen. *Zeit. für analyt. Chem.*, XXXII, 72 — (1893).
NICKLÈS. — Recherches sur le polymorphisme. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XXXIX, 404-410 — (1863).

OPIFICIUS. — Extraction des métaux du platine dans les ateliers allemands d'affinage de l'or et de l'argent. *Bull. Soc. chim.*, XXIX, 88. — *Dingler's polyt. Journal*, CCXXIV, 414 — (1878).

OSTERMANN et LACROIX. — Nouvel alliage pour l'orfèvrerie. Brevet anglais in *Industries* de Londres, VI, 144. — *Bull. Soc. chim.* [3], II, 592 — (1889).

PAILLARD. — Palladium Kupfer legirung. *Deut. chem. Gesell.*, XX, 179, R. — (1887).

PETRENKO KRITSCHENKO. — Zur Kenntniss der Palladiumsulfide. *Zeit. fur anorg. Chem.*, IV, 247-250. — *Deut. chem. Gesell.*, XXVI, 579 — (1893).

PHILIPP. — Ueber die Bildung der Periodate. *Deut. chem. Gesell.*, p. II, p. 149 — (1869).

PHILIPS (F.-G.). — Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. *Zeit. für anorg. Chem.*, VI, 213, 229. — *Deut. chem. Gesell.*, XXVII, R., 462, 728 — (1894).

— Possibility of the Occurence of Hydrogene and of Methan in the Atmosphere. *Journ. of the chem. Society*, LXX, *ii*, 162 — (1896). — *Journ. Americ. chem. Soc.*, XVII, 801 — (1895).

PIONCHON. — Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'état aux températures élevées. *Ann. Chim. et Phys.* [6], XI, 33 (69, 71) — (1887).

PLANTA-REICHENAU. — Das Verhalten wichtigsten Alkaloïde gegen Reagentien. *Heidelberg Akad. Verlagsbuch. v. I. C. B. Mohr.*, 1846, VIII, u. 47 S. in-8. — *Repertorium für die Pharmacie von Büchner*, XCIV, 285-288 — (1846).

PLEISCHL. — Ueber das Entglühen des Palladiums in Hydrogenstrome. *Schweigger Journal*, XXXIX, 351-356 — (1823). — *Gilbert Ann.*, LXXVI, 98-101 — (1824).

— Ueber Hydroiodsaürc als Reagens für Platin. *Schweigger Journal*, XLIII, 385-388 — (1825).

— Ueber die iodige Saüre. *Schweigger Journ.*, XLV, 1 — (1825).

POGGENDORFF. — Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums. *Poggend. Ann.*, CXXXVI, 483 — (1869).

POTAIN et DROUIN. — Emploi du chlorure palladeux pour la recherche dans l'air de petites quantités d'oxyde de carbone, et sur la transformation de ce gaz, à la température ordinaire, en acide carbonique. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXVI, 938 — (1898).

POZZI-ESCOT et CONQUET. — Nouvelle réaction micro-chimique du palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXX, 1073 — (1900).

QUINTUS-ICILIUS. — Die Atomgewichte von Palladium, Kalium, Chlor, Silber, Kohlenstoff und Wasserstoff, nach der Methode der Kleinsten Quadrate berechnet. *Inaugural Dissert.*, Göttingen (1847).

RAMMELSBERG. — Ueber die einfachen und doppelten Cyanmetalle. *Poggend. Ann.*, XLII, 111-139 (137) — (1837). — *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXVIII, 216 — (1838).

— Uebor die bromsauren Salze. *Poggend. Ann.*, LV, 63 (87) — (1842).

RAMSAY (W.). — Helium a constituent of certains Minerals. *Journ. of the chem. Society*, LXVII, 684 — (1895).

RECKENSHUSS. — Sur quelques sels doubles de l'éthylamine et de la propylamine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XL, 233 — (1854).

REGNAULT (V.). — Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et les sulfures métalliques. *Ann. Chim. et Phys.* [2], LXII, 337 (338) — (1836).

— Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples et composés. *Ann. Chim. et Phys.* [2], LXXIII, 1 (47) — (1840); [3], LXVI, 257 — (1856).

RICHTER. — Mémoire sur le palladium artificiel. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LII, 17 (*Extr. du Journal de Klaproth et Richter*) — (1804).

RIEMSDYK (Van). — Sur le phénomène de l'éclair dans les essais d'or, et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du platine. *Ann. Chim. et Phys.* [5], XX, 66 (72) — (1880).

RŒSSLER (H.). — Ueber die Doppelcyanüre des Palladiums. *Zeit. für Chemie* (nouv. série), II, 175 (IX *de la collection*) — (1866). — *Inaugural Dissert.*, Göttingen (1866).

— Ueber das Vorkommen von Palladium, Platin und Selen in den Silbermünzen. *Liebig's Ann.*, CLXXX, 240-245 — (1876).

RŒSSLER (F.). — Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metalverbindungen, durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen. *Zeit. für anorg. Chem.*, IX, 31-77 — (1895).

ROSE (G.). — Ueber die Dimorphie des Palladiums. *Poggend. Ann.*, LV, 329 — (1842).

— Ueber die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle, namentlich des Wismuths. *Poggend. Ann.*, LXXVII, 143 (150) — (1849). — *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVI, 243 — (1850).

ROSE et GEHLEN. — Mémoire sur le palladium artificiel. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LII, 5 (*Extr. du Journal de Klaproth et Richter*).

Rosenheim und Itzig. — Ueber Komplexe Palladiumsalze. *Zeit. für anorg. Chem.*, XXIII., 28, 30 — (1900).
Rosenheim und Maas. — Einige Pyridinbasen des vierwertigen Palladiums. *Zeit. für anorg. Chem.*, XVIII, 331 — (1898).
Russel. — Ueber die Einwirkung von Wasserstoffgas, auf Palladiumchlorür und Silbernitrat lösungen. *Deut. chem. Gesell.*, VI, 1423 — (1873).

Sabatier et Senderens. — Action de l'oxyde azotique sur les métaux et les oxydes métalliques. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXIV, 1430 — (1892).
— Action de l'oxyde azoteux sur les métaux et les oxydes métalliques. *Bull. Soc. chim.* [3], XIII, 870 — (1895).
— Recherches sur les oxydes de l'azote. *Ann. Chim. et Phys.* [7], VII, 348 (357, 383) — (1896).
Sachs und Hintze. — *Déterm. cristall. de* [Pd.$(AzH^3)^2Cl^2.SO^3$]. *Zeit. für anorg. Chem.*, XXIII, 28.
Sainte-Claire Deville (H.) et Debray (H.). — Action de l'acide iodhydrique sur l'argent. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XLII, 894 — (1856).
— Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. Chim. et Phys.* [3], LVI, 385 (413, 414) — (1859). — *Répertoire de Chimie pure*, I, 325 (1858-1859).
— De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXI, p. 5-146 (79) — (1861). — *Répertoire de Chimie appliquée*, I, 435 (1858-1859).
— Sur un nouveau composé du palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXVI, 926 — (1878).
Saint-Pierre. — Sur la réduction du perchlorure de fer par le platine, le palladium et l'or. Réduction du chlorure d'or et du chlorure de palladium par le platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LIV, 1077 — (1862).
Sandberger (Von). — Zur Industrie der Edelmetable. *Dingl. polyt. Journ.*, CCXVIII, 376 — (1875).
Saytzeff. — Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], VI, 128 — (1872).
Schiff (H.). — Palladiumwasserstroff als Vorlesungsversuch. *Deut. chem. Gesell.*, XVIII, 1727 — (1885).
Schneider. — Ueber neue Schwefelsalze. *Poggend. Ann.*, CXLI, 519-536 — (1870); CXLVIII, 625-632 — (1873); CLIII, 588 — (1874). — *Journ. für prackt. Chem.* [2], XI, 91 — (1875).
— Ueber das Palladiumchlorür als Reagens auf Kohlenoxyd. *Repert. für analyt. Chem.*, I, 54 — (1881). — *Chemical Centralblatt*, 1881, p. 201.
Seubert (K.). — Die Atomgewichte der Platinmetalle. *Liebig's Annalen der Chem.*, CCLXI, 272 — (1891).
Smith (E.-F.) und Keller (H.-F.). — Einwirkung von Swefelwasserstoff auf einige Metallamine. *Deut. chem. Gesell.*, XXIII, 3373 — (1890).
Smith und Wallace. — Doppelbromüre von Palladium. *Zeit. für anorg. Chem.*, VI, 380 — (1894).

Thalén. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Ann. Chim. et Phys.* [4], XVIII, 202 (237) — (1869).
Thoma. — Ueber die Absorption von Wasserstoff durch Metalle. *Deut. chem. Gesell.*, XXII, 184 — (1889).
Thomsen. — Thermochemische Untersuchungen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XV, 435, 454; XVI, 97 — (1877).
— Thermochemische Untersuchungen. Leipsig, 1883. *Tritter Band.*, 431-439.
Thopsoé. — Ueber einige Doppelsalze des Palladiumchlorids. *N. Arch. Ph. nat.*, XXXVIII, 374. — *Chem. centralblatt* (1870), 684. — *Jahresbericht für Chemie* (1870), 393. — Overs. O. D. Vid. Selsk. Forh., 1869, p. 248.
Tilden. — An Attempt to determine the Condition in wich Helium and the associated Gases exist in Minerals. *Journ. of the chem. Soc.*, LXX, *ii*, 655 — (1896).
Traube. — Ueber Aktivirung des Sauerstoffs. *Deut. chem. Gesell.*, XV, 222 — (1882).
— Ueber die oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff. *Deut. chem. Gesell.*, XV, 2325 — (1882).
— Ueber das verhalten von Platin oder Palladium gegen Kohlenoxyd oder Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser. *Deut. chem. Gesell.*, XV, 2854 — (1882).
— Ueber Aktivirung der Sauerstoffs. *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 123 — (1883).

TRAUBE. — Ueber das Verhalten des nascirenden Wasserstoffs gegen Sauerstoffgas. *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 1201-1208 — (1883).
— Ueber die Mitwirkung des Vassers bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis Eisens, und Palladiumwassertoffs. *Deut. chem. Gesell.*, XVIII, 1877-1887 — (1885).
— Zur Lehre von der Autoxydation. *Deut. chem. Gesell.*, XXII, 1496 — (1889).
TROMMSDORFF. — Ueber Chenevix's Palladium. *Neues allgem. Journ. der Chem. Gehlen*, II, 238 — (1804).
— Beiträge zu den neusten Untersuchungen des rohen Platina und Bestätigung der darin neuendeckten Metalle : des Osmiums, Iridiums, Rhodiums und Palladiums. *Trommsdorff's Journ. der Pharm.*, XIV (2e partie), 3-77 — (1806).
TROOST et HAUTEFEUILLE. — Note sur le palladium hydrogéné. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 686 — (1874).
— Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 807 — (1874).
— Sur la densité de l'hydrogène combiné aux métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 968 — (1874).
— Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux. *Ann. Chim. et Phys.* [5], II, 273, 279 (288) — (1874).
— Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXX, 788 — (1875).
TROTTARELLI. — Analisi chimica aerolite caduto a Collescipoli presso Terni il 3 febbraio 1890. *Gazetta chim. ital.*, XX, 611 — (1890).
TSCHIRIKOFF. — Emploi du palladium en vue de l'absorption de l'hydrogène dégagé dans les actions chimiques. *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 171. — *Société chim. russe*, 3/15 décembre 1881.

UHL. — Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle. *Deut. chem. Gesell.*, XXIII, 2151 — (1890).

VAN-RIEMSDYK. — (*Voir* Riemsdyk).
VAUQUELIN. — Mémoire sur le palladium et le rhodium. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LXXXVIII, 167 (184-190) — (1813). — *Journal des Mines*, XXXV, 141 — (1814).
VÈZES. — Sur un sel chloroazoté de palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXV, 111. — *Bull. Soc. chim.*, [3], VII, 665 — (1892).
— Sur les oxalates complexes du platine et du palladium. *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*. Séances du 17 mars 1898 et du 9 juin 1898.
— Sur les sels complexes du palladium : palladooxalates. *Bull. Soc. chim.* [3], XXI, 172 — (1899).
VÈZES et LOISELEUR. — Palladonitrites mixtes. *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*. Séance du 8 mars 1900.
VIDAU. — Note sur les cuprocyanures et les palladocyanures de potassium. *Journ. Pharm. et Chim.* [4], XXII, 321, 325 — (1875).
VIOLLE. — Chaleur spécifique et chaleur de fusion du palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXVII, 981 — (1878).
— Chaleurs spécifiques et points de fusion de divers métaux réfractaires. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXIX, 702 — (1879).
VULPIUS. — Ueber Ozonwasser. *Arch. für Pharm.*, CCXXII (3e série, XXII), 268 — (1884). — *Repert. für analyt. Chem.*, IV, 175 — (1889).

WELKOW. — Beryllium-Palladium-chloride. *Deut. chem. Gesell.*, VII, 38 — (1874).
— Aluminium-palladium chlorür. *Deut. chem. Gesell.*, VII, 802 — (1874).
WESELSKY. — Ueber einige Doppelcyanverbindungen. *Deut. chem. Gesell.*, II, 588 — (1869).
WIEDEMANN et FRANZ. — Mémoire sur la conductibilité calorifique des métaux. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XLI, 107 (113). — *Poggend. Ann.*, LXXXIX, 497 — (1853).
WILM (Th.). — Ueber das Verhalten von Palladium, Rhodium und Platin zu Leuchtgaz. *Deut. chem. Gesell.*, XIV, 874 — (1881). — *Bull. Soc. chim.* [2], XXXVI, 438 — (1881); XXXVII, 344, 545 — (1882).
— Action de l'acide chlorhydrique sur les métaux du platine. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXVII, 344. — *Société chim. russe*, 2/14 avril 1882.
— Ueber die Oxydation der Platinemetalle. *Deut. chem. Gesell.*, XV, 2225 — (1882). — *Bull. Soc. chim.* [2], XXXVIII, 611. — *Société chim. russe*, 29 avril/11 mai 1882.

WILM (Th.). — Ueber Palladium oxydul. *Deut. chem. Gesell.*, XXV, 220 — (1892).
— Ein Vorlesungsversuch. *Deut. chem. Gesell.*, XXV, 217 — (1892).
— Ueber ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold in Kaukasus. *Zeit. für anorg. Chem.*, IV, 300. — *Deut. chem. Gesell.*, XXVI, 741 — (1893).
WÖHLER. — Ueber die Bildung des Silbersuperoxyds durch Ozon. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 263 — (1868).
— Ueber das Verhalten einiger Metalle im electrischen Strome. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 375 — (1868).
— Palladiumoxydul in Wasserstoffgas. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIV, 60 — (1874).
— Notiz über ein Palladiumsalz. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXIV, 199 — (1874).
— Notiz über das Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXXXIV, 60, 128 — (1877).
WOLLASTON. — On a new metal found in crude Platina. *Philos. Transact.*, 1804, p. 419-430.
— Lettre à Marcet annonçant la découverte du rhodium et du palladium. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LII, 51 — (1804). — *Journal des Mines*, XVIII, 91-104 — (1805).
— On the discovery of palladium with observations on other substances found with Platina. *Philos. Transact.*, 1805, p. 316-330. — *Journal de Gehlen*, I, 231-249 — (1806).
— Sur la découverte du palladium avec des observations sur les autres substances trouvées dans le platine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LXI, 89-110 (97) — (1807). — *Journal des Mines*, XXI, 131-146 — (1807).
— On Platina and native Palladium from Brazil. *Philos. Transact.*, 1809, p. 189-194. — *Gilbert, Ann.*, XXXVI, 303-309 — (1810).
— Sur la préparation du palladium. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XLI, 413 — (1829).
WURTZ. — Note sur la préparation d'un hydrure de palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVIII, 111 — (1869).

ZELINSKY. — Ueber Reductionsvorgänge in Gegenwart von Palladium. *Deut. chem. Gesell.*, XXXI, 3203 — (1899).
ZINKEN. — Sur le palladium trouvé dans le duché d'Anhalt-Bernburg. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XLIV, 206 — (1830). — *Poggend. Ann.*, XVI, 491 — (1829).

IRIDIUM

PAR

E. LEIDIÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Ir

Masse atomique = 192.50

HISTORIQUE

L'iridium a été découvert, en même temps que l'osmium, par Tennant, dans des osmiures d'iridium qui provenaient de certains minerais de platine incomplètement solubles dans l'eau régale.

Si l'on se place au point de vue purement chronologique, l'honneur de cette découverte appartient en entier à Tennant, car c'est lui qui, dans un mémoire lu à la *Société royale de Londres*, en mai 1804 (1), et communiqué en France par une correspondance de Londres datée du 21 août 1804 (2), fit connaître ces deux métaux et les individualisa en leur donnant les noms qu'ils portent encore aujourd'hui.

Mais, si l'on se place au point de vue de la critique historique, il est juste de faire remarquer que Tennant avait été précédé dans cette voie, et, bien que l'on ne puisse pas affirmer qu'il ait été guidé dans ses recherches par celles un peu antérieures de Fourcroy et de Vauquelin (3), on ne peut nier qu'il fût tout au moins éclairé par les conclusions que ces savants ont tiré de leurs travaux, ceux-ci ayant été publiés un an environ avant les siens (4).

Il faut d'ailleurs ajouter, à l'éloge de Tennant, qu'il a rendu à ses émules français une justice que ne leur ont jamais rendue leurs compatriotes, en reconnaissant qu'il s'était inspiré de certaines de leurs observations.

Fourcroy et Vauquelin avaient reconnu qu'en soumettant certains minerais de platine à des épuisements successifs par l'eau régale, et, qu'en précipitant de ces dissolutions successives le platine par le sel ammoniac, les premières liqueurs donnaient des précipités jaunes et les dernières des précipités rouges ; le métal

(1) Tennant, *Phil. Transact. London*, 94 (1804), p. 419.
(2) Tennant, *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. LII, p. 47 (1804).
(3) Fourcroy et Vauquelin, Mémoire lu à l'Institut, le 17 vendémiaire an XII (10 octobre 1803) ; — *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XLIX, p. 188 et 219.
(4) Fourcroy et Vauquelin, Mémoire lu à l'Institut, le 23 pluviôse an XII (13 février 1804); — *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. L, p. 5.

isolé des derniers précipités par la calcination du sel était difficilement et quelquefois incomplètement soluble dans l'eau régale. En outre, ils avaient remarqué que le chlorure du métal ainsi isolé (probablement du platine iridié) communiquait au chlorure de platine pur la propriété de précipiter en rouge par le sel ammoniac.

En analysant d'autres échantillons de minerais de platine, ils obtinrent des résidus complètement insolubles dans l'eau régale. Ils eurent l'idée de les maintenir pendant longtemps en fusion avec de la potasse, et d'examiner ce que l'eau pouvait dissoudre du produit de cette attaque. Ils obtinrent ainsi une liqueur alcaline et un résidu insoluble.

La liqueur alcaline, exposée à l'air, exhalait une odeur qui rappelait celle du chlore et qui irritait violemment les yeux et la gorge. Sursaturée par l'acide azotique et soumise à la distillation, elle laissait dégager des vapeurs qui se condensaient avec l'eau : ces vapeurs étaient âcres, piquaient les yeux et la gorge, noircissaient les bouchons et le linge, tachaient la peau des mains, détruisaient les matières organiques en donnant elles-mêmes une substance noirâtre.

Quant au résidu insoluble, si on le traitait par l'eau régale, il s'y dissolvait partiellement, et on obtenait à l'aide de cette dissolution un chlorure qui précipitait en rouge par le sel ammoniac, comme dans les premières expériences.

Ayant isolé de la liqueur distillée une matière qui semblait se volatiliser par l'action de la chaleur, ils pensèrent que cette matière volatile, ainsi que la matière fixe qui restait dans le résidu non attaqué par la potasse, provenaient d'un seul et même métal, et que ce métal était susceptible de donner plusieurs oxydes, les uns fixes, les autres volatils.

Bien qu'égarés par cette supposition hypothètique, ils auraient peut-être fini par découvrir la vérité, car en publiant ces recherches préliminaires, ils voulaient seulement prendre date, afin de pouvoir continuer l'étude du nouveau métal.

Il n'en est pas moins indiscutable que Fourcroy et Vauquelin ont pressenti l'existence de l'iridium dans le platine iridié, de même que celle de l'osmium et de l'iridium dans l'osmiure d'iridium.

Sur ces entrefaites, Tennant, qui depuis quelques années s'occupait du traitement des minerais d'or et de platine, et étudiait un procédé de dissolution de l'or par la potasse et l'azotate de potassium fondus, répéta les expériences de Fourcroy et Vauquelin. Il attaquait la partie des minerais de platine insoluble dans l'eau régale par ce mélange de potasse et d'azotate de potassium fondus, et traitait le produit par l'eau. Les liqueurs étaient sursaturées par un acide et distillées. Du liquide distillé, il précipita par le mercure une substance métallique ; il isola celle-ci en chauffant l'amalgame dans un creuset de charbon. Le résidu insoluble, traité par l'eau régale, lui donnait un chlorure dont il retirait un autre métal.

Mais, là où il fit preuve d'idée géniale, c'est quand il soumit comparativement aux *mêmes épreuves* les deux substances métalliques. La *substance volatile* se dissolvait dans les alcalis, et cette solution, neutralisée par les acides, donnait un corps volatil ; on ne pouvait la chauffer sans perte que si on la

plaçait avec du charbon dans un creuset de charbon. La *substance fixe*, quand elle était oxydée, perdait son oxygène au feu de forge et restait infusible; elle était insoluble dans les alcalis, mais elle se dissolvait dans les acides à la faveur de son alliage avec certains métaux.

Tennant a-t-il eu en réalité l'iridium pur entre les mains; il est possible que non, car il dissolvait le métal dans les acides (l'iridium précipité de ses dissolutions par le fer ou le zinc peut présenter cette propriété). Toujours est-il qu'il en a démontré l'existence dans les sels qu'il a préparés à l'aide du métal ainsi obtenu.

Tennant donna au métal volatil le nom d'*Osmium* (οσμη, odeur), à cause de l'âcreté des vapeurs de son oxyde volatil. Il donna au métal fixe le nom d'*Iridium* (ιρις, arc céleste, ιριδιος, couleur d'arc en ciel) à cause des successions de couleurs que l'on observe soit quand on précipite ses dissolutions salines par un alcali (formation de Ir^2O^3 vert, puis de IrO^2 bleu), soit quand on traite les solutions brunes des chloroiridates par les agents réducteurs qui les transforment en chloroiridites verts.

L'iridium, jusqu'aux recherches de Stas, n'a jamais été connu à l'état de pureté parfaite. On éprouve en effet de grandes difficultés pour le séparer d'avec le rhodium et d'avec le ruthénium : aussi son histoire chimique est-elle beaucoup moins avancée que celle des autres métaux de la mine de platine.

ÉTAT NATUREL DE L'IRIDIUM

L'iridium n'existe dans la nature qu'à l'état de métal, exceptionnellement à l'état d'iridium pur, presque toujours allié ou mélangé à d'autres métaux.

On l'a trouvé sous forme de grains isolés, cristallisés en cubes ou en rhomboèdres voisins du cube : c'est une variété rare. On a rencontré des échantillons de platine iridié naturel, cristallisés en octaèdres réguliers, qui renfermaient de 20 à 55 $^0/_0$ de platine, et de 80 à 30 $^0/_0$ d'iridium; ceux-ci sont blanc d'argent quand ils ne renferment que ces deux métaux; mais quelquefois ils renferment de l'or et sont d'un blanc jaunâtre.

Tous les minerais dits *minerais de la mine de platine* renferment de l'iridium; cet iridium s'y trouve en proportions très variables. Quelquefois on l'y rencontre en petits grains qu'on peut séparer mécaniquement en raison de leur grande densité; mais le plus souvent il est allié au platine ou autres métaux du minerai.

Certaines variétés d'or natif, notamment les ors de Californie, renferment de l'iridium, en quantités faibles, il est vrai, mais suffisantes pour rendre cet or cassant.

L'iridium et l'osmium paraissent être isomorphes; aussi sont-ils fréquemment associés dans des minéraux que l'on désigne sous le nom d'osmiures d'iridium (*iridos mine*), bien que l'on ne considère pas ces minéraux comme des espèces minéralogiques distinctes, mais comme des mélanges en proportions quelconques des deux métaux cristallisés ensemble. Ces osmiures existent dans presque toutes les variétés de mine de platine iridifère (platine de l'Oural, de Colombie, de Californie, d'Australie, de Bornéo); on les y trouve quelquefois en grains isolés épars dans le minerai, et ceux-ci, suivant les proportions relatives

des deux corps, se montrent en cristaux, qui sont dérivés tantôt du système cubique, tantôt du système hexagonal. Mais, le plus souvent, l'osmiure est assez intimement mélangé à la mine de platine pour qu'un traitement chimique soit seul susceptible d'en isoler les deux éléments, osmium et iridium.

Sous le nom d'*Irite*, Hermann (1) a décrit une substance trouvée dans des gisements d'or natif de l'Oural, et qui remplissait les cavités de grosses pépites de platine. Cette substance, noire, brillante, magnétique, insoluble dans les acides, qu'il considérait comme un *osmite irideux* $OsO.3IrO^3$, n'est, d'après Berzélius (2) et d'après Claus (3), qu'un mélange très complexe : la masse principale serait du fer chromé dans lequel seraient disséminées des paillettes très fines d'osmiure d'iridium.

La présence de l'iridium dans la photosphère du soleil a été constatée par Lockyer (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVI, p. 317).

Les tableaux suivants indiquent la teneur en iridium des principaux minerais utilisés :

Teneur en IRIDIUM de divers échantillons d'osmiures d'iridium soit naturels, soit provenant de résidus, et de divers minerais de platine iridifères

I. — OSMIURES D'IRIDIUM NATURELS

	Iridium °/o	Osmium °/o	
Osmiures de Russie (Ekaterinemburg).	46,77	49,34	Berzélius (4)
— (Nischne-Tagilsk ou Nijni-Taguilsk).	55,24	27,32	Claus (5)
— —	19,90	80,10	Berzélius (4)
— —	24,80	75,20	Berzélius (4)
— de diverses provenances.	77,20	21,00	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
— —	43,28	40,11	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
— —	64,50	22,90	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
— —	43,94	48,85	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
— —	70,36	23,01	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
Osmiure du Brésil	72,90	24,10	Thomson (7)
Osmiures de Colombie	70,40	17,20	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
—	57,80	35,10	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
Osmiure de Californie	53,50	43,40	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
Osmiure d'Australie	58,13	33,46	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)
Osmiure de Bornéo	58,27	38,94	H. Sainte-Claire Deville et Debray (6)

(1) Hermann, *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XXIII, p. 276 ; *Ann. des Mines*, [4], t. III, p. 852.
(2) Berzélius, *Jahresbericht*, t. XXII, p. 191.
(3) Claus, *N. Pétersb. Akad. Bull.*, [3], t. VII, p. 187.
(4) Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XXXII, p. 232.
(5) Claus, *Beitr.*, p. 60.
(6) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Ch. et Ph.*, [3], t. LVI, p. 481, 482.
(7) Thomson, *Journ. Schweigger*, t. XLVII, p. 55.

II. — OSMIURES D'IRIDIUM RÉSIDUELS

Constituant le résidu des traitements par l'eau régale des sables et minerais platinifères

	Iridium °/°	Osmium °/°		Osmiure d'iridium °/°	
Osmiure d'un minerai de l'Oural	15,91	2,48			Claus (1)
Osmiures provenant de la Monnaie de Saint-Pétersbourg	—	—	non tamisé	12,35	H. Sainte-Claire Deville et Debray (2)
	—	—	tamisé	34,00	
	—	—	non tamisé	29,15	
—					
Osmiures provenant de la fabrique Matthey	—	—		92,50	
	—	—		96,10	
	—	—		94,20	
Osmiures de l'Oural exploités à Londres	—	—		26,60	
	—	—		83,60	
Osmiures de Colombie de la fabrique Desmoutis et Chapuis	—	—		60,10	

III. — MINERAIS DE PLATINE IRIDIFÈRES

	Iridium °/°	Platine °/°	
Minerai de Russie (Nischne-Tagilsk ou Nijni-Taguilsk)	76,85	19,64	Svanberg (3)
Minerai du Brésil	27,79	55,44	

EXTRACTION DE L'IRIDIUM

On peut dire que les osmiures d'iridium constituent la source principale de l'iridium commercial, qu'ils aient été séparés mécaniquement de la mine de platine, ou qu'ils restent comme résidus des traitements que l'on a fait subir à cette mine de platine iridifère pour en retirer le platine industriel. Exceptionnellement on le retire des résidus de purification du platine; effectivement, certains alliages de platine iridié, peu chargés en iridium, se dissolvent dans l'eau régale avec le platine.

L'extraction de l'iridium de ces osmiures est une opération que l'on ne peut pas décrire séparément, car elle est basée sur l'élimination de l'osmium sous forme de peroxyde volatil. Mais l'extraction de l'iridium des résidus de cette préparation est trop intimement liée à sa séparation d'avec les autres métaux de la mine de platine pour être exposée séparément. Elle trouvera tout naturel-

(1) Claus, *Beitr.*, p. 60.
(2) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Ch. et Ph.*, [3], t. LVI, p. 466.
(3) Svanberg, *K. Sv. Vet. Akad. Handl.*, 1834, p. 84.

lement sa place dans le fascicule de cet ouvrage consacré à la métallurgie, à l'analyse et aux applications des métaux de la mine de platine.

(*Voir* Leidié, *Encyclopédie chimique*, t. III, 17e cahier, vol. 30, fascicule 4.)

PRÉPARATION DE L'IRIDIUM PUR

On décompose par la chaleur, au rouge sombre, dans une atmosphère d'hydrogène, une combinaison d'iridium exempte d'autres matières fixes que lui; la décomposition achevée, on laisse refroidir le métal d'abord dans un courant hydrogène jusqu'au rouge naissant, puis dans un courant d'anhydride carbonique jusqu'à refroidissement complet. On emploie de préférence le sesquichlorure anhydre ou le chloroiridate d'ammonium, si l'on veut avoir un métal absolument exempt d'alcali; en effet par la réduction des oxydes tel que celui qui provient de la décomposition du chloroiridate de potassium par un carbonate alcalin, on obtient un métal qui retient énergiquement des traces d'alcali. Si l'on veut, pour certains usages, avoir un métal au maximum de division, on réduit dans l'hydrogène, à basse température, le corps appelé noir d'iridium.

Le métal ainsi obtenu se présente sous forme d'une masse pulvérulente, quelquefois spongieuse, quelquefois ayant conservé la forme extérieure des cristaux qui ont servi à la préparer; le métal est généralement gris noirâtre ou d'aspect brillant; il possède quelquefois l'éclat métallique.

Autrefois on agglomérait le métal en le chauffant au rouge blanc, et en le comprimant ainsi chauffé; aujourd'hui on le fond au four à chaux de H. Sainte-Claire Deville et Debray sous la flamme d'un chalumeau alimenté par l'hydrogène; la chaux dont est fait l'appareil doit provenir d'un calcaire exempt de silice. La fusion de l'iridium, avec des adjuvants comme le phosphore (Voir *Phosphure d'iridium*, p. 221), si elle donne un métal suffisamment pur pour les usages industriels, n'est pas à conseiller pour obtenir un métal qui soit pur au point de vue chimique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'IRIDIUM

L'iridium fondu est d'un blanc brillant intermédiaire entre celui de l'étain et celui de l'argent.

L'iridium natif a été rencontré sous forme de cristaux isolés; ceux-ci sont généralement des cubes, plus rarement des rhomboèdres; ils sont difficiles à déterminer et n'ont pas été reproduits artificiellement. Il semble être isomorphe avec l'osmium; les deux métaux peuvent effectivement cristalliser ensemble en toutes proportions, en donnant des alliages appelés osmiures d'iridium. On a rencontré certaines variétés d'osmiures d'iridium très riches en osmium qui sont cristallisées dans le système hexagonal : l'iridium serait donc, comme l'osmium, un métal dimorphe.

Telle est l'opinion que la plupart des minéralogistes ont adoptée à la suite de G. Rose. Celui-ci admettait, en effet, que la forme régulière du métal naturel était une combinaison du cube et de l'octaèdre régulier, tandis que la forme hexagonale aurait eu comme type un rhomboèdre de 84°,52' (G. Rose, *Poggend. Ann.*, t. XXIX, p. 452; t. XXXIV, p. 377; t. LIV, p. 537; t: LV, p. 329; t. LXXVII, p. 143-150 ; — *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXVI, p. 243 ; — A. Lévy, *Description d'une collection de minéraux... etc.*, t. II p. 307 (1837).

W. Printz ayant examiné un échantillon d'iridium donné par Stas lui a reconnu diverses formes, savoir :

(*a*) Des lamelles hexagonales ; (*b*) des triangles à côtés concaves ou droits ; (*c*) de petites croix ; (*d*) des octaèdres.

Une observation attentive lui a montré que :

d) Les octaèdres appartiennent au système régulier et toutes les autres formes en dérivent.

c) Les croix sont des petits octaèdres réduits à leurs axes ; le plus souvent elles reposent sur les extrémités des trois branches, et la projection des trois autres prête à l'ensemble l'aspect d'une étoile à six pointes.

b) Les triangles sont des octaèdres plus ou moins aplatis, et souvent mâclés suivant une des faces de l'octaèdre.

a) Quant aux hexagones, ils proviennent également de la déformation de l'octaèdre suivant une de ses faces.

En somme, toutes ces formes ressemblent à celles des cristallites de cuivre que l'on observe dans l'*aventurine artificielle de Venise*, reproduite par Frémy et Clémandot (*Compt. rend. Acad. des Sciences* t. XXII, p. 339).

Cet iridium donné par Stas n'apporte donc pas encore la preuve du diphormisme de ce métal ; de plus, l'auteur ne dit pas si cet iridium était naturel ou préparé artificiellement. La question reste donc entière.

(W. Prinz, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXVI, p. 392.)

L'iridium est très dur; il est cassant s'il n'a pas été réduit soigneusement dans l'hydrogène ; s'il a été bien fondu sous la chaux, il est un peu malléable, mais finit par se casser ; sa texture est cristalline ; il est susceptible d'être limé, et de prendre un beau poli analogue à celui de l'acier ; il est très peu ductile, même au rouge blanc.

La chaleur spécifique de l'iridium a été déterminée par Regnault, à des températures voisines de 100° (96°-98°). Divers échantillons, sur la pureté desquels il a émis des doutes, lui ont donné les nombres suivants :

0,03715 — 0,03663, — 0,03672, — 0,03630

(*Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. LXXIII, p. 53; [3], t. XLV, p. 263.)

Cette chaleur spécifique a été redéterminée depuis par Violle (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXIX, p. 195). Voici les principales valeurs qui résultent

de ses expériences et qui montrent qu'elle croît régulièrement avec la température.

Elle est égale à :	0,0323	entre 0° et	100°
	0,0329	— 0° et	200°
	0,0347	— 0° et	500°
	0,0359	— 0° et	700°
	0,0377	— 0° et	1.000°
	0,0389	— 0° et	1.200°
	0,0401	— 0° et	1.400°

La valeur moyenne, à toute température comprise entre 0° et t°, est donnée par la formule :

$$C_0^t = 0,0317 + 0,000006\ T.$$

Si l'on admet que cette formule représente la chaleur spécifique jusqu'au point de fusion, on en conclut que l'iridium fond à 1.950°. On applique pour l'établissement de cette formule la méthode des chaleurs de fusion, qui a été décrite en détail à propos du palladium (Voir : Encyclopédie chimique, *Palladium*, p. 7).

(Violle, *loc. cit.*)

Fizeau a mesuré le coefficient de dilatation linéaire de l'iridium fondu (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1125). Aux températures comprises entre 0° et 80°, il est égal à 0,000007.

La densité de l'iridium varie dans des limites très étendues, suivant l'état physique sous lequel il se présente. La mousse d'iridium a généralement une densité comprise entre 15 et 16 (15,862 à 15,588, d'après Berzélius). Les chiffres donnés par Bunsen (15,19) et par Children (16,68), qui furent les premiers à tenter la fusion du métal, sont aussi trop faibles, parce que leur métal, imparfaitement fondu, renfermait des cavités. La densité réelle, celle du métal fondu, a été donnée par H. Sainte-Claire Deville et Debray comme égale à 22,421 (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXI, p. 839); la valeur précédemment donnée par eux : 21,15 à + 17° (*Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LXI, p. 86, 432) leur semblant trop faible. Hare (*Sillim. Americ. Journ.*, [2], t. II, p. 365) avait donné le nombre 21,83. Les échantillons de platine natif ont pour densité des nombres compris entre 22,60 et 22,80 (Rose), chiffre bien voisin de celui de H. Sainte-Claire Deville et Debray. Bracthaupts en a trouvé d'autres, compris entre 21,57 et 23,46 : de tels écarts laissent supposer que cet iridium était impur.

L'iridium est, après l'osmium et le ruthénium, le moins fusible des métaux de la mine de platine. On a donné, pour la température de sa fusion, les nombres suivants : 2.200° à 2.300° (Weyde, *Deut. chem. Gesell*, t. XII p. 440), 2.500° (Pictet, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 1377). Récemment, Violle, en employant une méthode générale applicable à ces métaux qui fondent à des

températures aussi élevées a donné le nombre de 1.950° (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXIX, p. 702).

Cette fusion a été réalisée autrefois sur de petites quantités de matières par Children au moyen d'une forte batterie de Volta (*Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XCVI, p. 120 et suiv.), par Bunsen (*Poggend. Ann.*, t. XLI, p. 207) et par Clarke (*Ann. de Chim. et Phys.*,) [2], t. III, p. 39, au moyen d'un chalumeau à gaz tonnant. Elle a été rendue pratiquement réalisable par H. Sainte-Claire Deville et Debray, qui sont parvenus à fondre jusqu'à 1.800 grammes d'iridium dans un four en chaux semblable à celui qu'ils ont employé pour le platine, en chauffant au moyen d'un chalumeau alimenté par la flamme de l'hydrogène (1).

L'iridium est fixe aux températures les plus élevées que l'on puisse produire.

Le spectre de l'iridium est peu connu. Thalèn n'a pas pu mesurer les lignes faiblement éclairées. Kirchkoff a donné quelques nombres qui paraissent devoir être attribuées au ruthénium (Miller, *Philos. Transact.*, t. CLII, p. 861). Les longueurs d'onde observées par Kirchkoff sont (en millionièmes de millimètre) :

$$\lambda = 634,7\mu, \quad - \ 544,9\mu, \quad - \ 529,9\mu.$$

Gouy (*Ann. Chim., et Phys.*, [5], t. XVIII, p. 100), dans son étude photométrique sur les flammes colorées, n'a obtenu de résultats ni pour l'iridium ni pour le palladium.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'IRIDIUM

L'iridium, même très divisé, n'est pas attaqué par le chlore à la température ordinaire. Chauffé dans ce gaz, il se transforme, au rouge naissant, en sesquichlorure Ir^2Cl^6, mais d'une façon incomplète; car la température de sa formation et celle de sa décomposition sont très voisines; s'il est chauffé dans des conditions identiques en présence du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, c'est le tétrachlorure $IrCl^4$ qui prend naissance sous forme de chloroiridate de sodium.

Le brome et l'iode l'attaquent à peine à froid comme à chaud.

Chauffé à 240° dans un courant gazeux formé d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone, l'iridium ne donne pas de combinaison volatile comme le fait le platine; il se transforme simplement en un mélange de chlorures (Antony, *Zeit. für anorg. Chem*, t. III, p. 389; — *Gazz. chim. ital.*, *t.* (XXII)^1, p. 275, t. (XXII)^2, p. 547.) Cette réaction peut être appliquée à la séparation des deux métaux à condition de se placer dans des conditions particulières, ainsi que l'ont expliqué Förster d'abord, puis Mylius et Förster, qui avaient

(1) La première application de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, effectuée au moyen d'appareils basés sur le principe du chalumeau ordinaire, fut faite en 1802 par un chimiste américain, Robert Hare, de Philadelphie. Il employait d'ailleurs un appareil assez compliqué. (*Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XLV, p. 113.)

annoncé à tort que l'iridium se volatilisait aussi dans cette circonstance. (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXV, p. 555.)

Chauffé dans l'oxygène ou dans l'air, au rouge sombre, l'iridium ne s'oxyde que s'il est très divisé; il absorbe alors 4,55 $^0/_0$ de son poids d'oxygène, ce qui correspond à la formule d'un sous-oxyde Ir^2O (théorie = 5,11 $^0/_0$). (Th. Vilm, voir p. 195). Mais cet oxyde, enfermé en vase clos, se décompose à température plus élevée, et, au-dessus de 1.139°, la tension de dissociation dépassant celle de l'atmosphère, il ne reste que de l'iridium métallique (H. Sainte-Claire Deville et Debray, voir p. 196). Il ne s'oxyde donc plus à partir de cette température.

Le soufre s'y combine à chaud assez facilement; le sulfure ainsi obtenu ne se décompose jamais complètement par la chaleur, mais seulement par le grillage au rouge blanc.

Le phosphore attaque l'iridium au rouge, et fournit un phosphure facilement fusible, dont on peut chasser le phosphore par calcination dans un four en chaux, à la température du rouge blanc.

L'iridium, lorsqu'il est en mousse très fine, absorbe les gaz comme le font certains corps poreux et certains métaux de la mine de platine. Ainsi, en répétant avec la mousse d'iridium les expériences si caractéristiques qu'ils avaient effectuées sur la mousse de platine et sur la mousse de palladium, Cailletet et Collardeau ont observé, quoiqu'à un degré moindre, des phénomènes analogues (Voir *Palladium*, p. 12). En faisant absorber les gaz qui résultent de l'électrolyse de l'eau par de la mousse d'iridium enfermée dans des petits sacs de soie, et en reliant ensuite entre elles ces masses chargées, l'une d'hydrogène, l'autre d'oxygène, par un fil conducteur, on réalise une pile à gaz condensés. On observe en opérant sous pression : 1° une période de chute très rapide; 2° une période d'intensité constante; 3° enfin, une nouvelle période de chute, mais moins rapide que la première (Cailletet et Collardeau, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXIX, p. 830).

L'iridium forme avec les métaux quelques alliages; mais ceux-ci, à part le platine iridié, ont reçu peu d'applications.

L'iridium, lorsqu'il a été réduit dans l'hydrogène et refroidi dans le gaz acide carbonique sec, n'est attaqué ni par les acides concentrés, ni par l'eau régale, ni par les alcalis, que ceux-ci soient employés en solutions aqueuses concentrées ou anhydres à la température de leur fusion. Il est attaqué par le sulfate acide de potassium à la température de fusion de ce sel; il se forme un sesquioxyde insoluble dans l'eau, mais pas de sulfate comme dans le cas du rhodium. Un mélange d'azotate de potassium et de potasse en fusion l'attaque, et le transforme en plusieurs iridates, dont les uns sont solubles dans l'eau, et les autres y sont insolubles.

L'attaque du métal par le chlore en présence d'un chlorure alcalin, ou par le mélange d'azotate et d'hydrate de potassium fondus, sont les deux seuls procédés susceptibles de transformer l'iridium métallique en une combinaison soluble.

L'iridium se comporte comme un métal à valence paire : suivant les combinaisons dans lesquelles il se trouve, il est tétravalent, hexavalent ou octovalent. Sa molécule Ir^2 est hexavalente. Son histoire chimique est moins avancée que celle des autres métaux de la mine de platine.

NOIR D'IRIDIUM

On désigne sous le nom de *noir d'iridium*, par analogie avec le *noir de platine*, plusieurs corps obtenus par des procédés différents, qui jouissent de quelques propriétés communes, mais qui doivent posséder une composition variable suivant les conditions dans lesquelles ils ont été préparés.

Les solutions peu acides des sels d'iridium, étant additionnées d'alcool éthylique, d'aldéhyde formique, d'acide formique, et soumises à l'ébullition ou à l'action prolongées de la lumière solaire, laissent dégager différents gaz, et déposer une poudre noire qui, lavée à l'eau bouillante et séchée dans le vide sec à la température ordinaire, constitue le noir d'iridium. On réussit mieux, ou du moins la préparation est plus rapide et la précipitation de l'iridium presque complète, lorsqu'avant l'addition des réducteurs on a ajouté à la solution étendue d'iridium un excès d'alcali, de façon à avoir une solution de sesquioxyde d'iridium dans la potasse ou la soude.

On peut encore l'obtenir en triturant avec de l'acide oxalique cristallisé, ou en laissant digérer pendant quelque temps avec de l'acide formique, le sesquioxyde ou le sesquichlorure d'iridium, jusqu'à ce que tout dégagement d'acide carbonique ait cessé; on lave et on sèche, comme on l'a vu plus haut.

Le noir d'iridium est soluble dans l'eau régale concentrée et chaude. Il possède la propriété d'absorber et de condenser certains gaz, comme le fait le noir de platine, et de déterminer leur combinaison. Il s'échauffe et rougit au contact du gaz hydrogène; certaines vapeurs organiques, comme la vapeur d'alcool, mises en présence de lui, s'enflamment; on peut même, en le projetant sur un papier poreux imprégné d'alcool enflammer celui-ci.

Il transforme, comme le font le platine et le rhodium, mais plus lentement, l'eau chlorée, l'eau bromée, l'eau iodée, en oxygène et en acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. L'action est plus nette sur les hypochlorites alcalins disssous; il se forme de l'acide chlorhydrique et il se dégage de l'oxygène. Il décompose l'oxygène ozonisé, sans s'oxyder lui-même (Schönbein, *Ann. Chim. et Phys.*, [4], t. VII, pp. 103-113.)

On n'est pas bien fixé sur sa composition, car il est évident qu'elle doit varier avec la nature du réducteur, l'alcalinité de la liqueur, la température de l'opération, etc. C'est sans doute un oxyde très divisé (Berzélius) (Döbereiner, *Schweigg. Journ.*, t. LXIII, p. 465) (Böttger, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], III, p. 276).

USAGES DE L'IRIDIUM

L'iridium est rarement employé seul, en raison des difficultés que l'on éprouve à le travailler.

Il entre dans la composition d'alliages, et c'est surtout au platine qu'on l'allie en proportions plus ou moins fortes. Les alliages de platine iridié servent à fabriquer des pointes pour des instruments de physique, des plumes à écrire,

des instruments de chirurgie (trocarts, thermocautères, galvanocautères, etc.), des filières à étirer l'or, des couteaux de balances de précision, des vases, des capsules, des tubes, des cornues, des fils, des spatules, etc. destinés aux usages de la chimie, des mesures et des poids internationaux; la teneur de ces alliages en iridium varie de 5 à 15 $^0/_0$. Les alliages renfermant de 5 à 10 $^0/_0$ d'iridium sont ductiles et malléables (fils, lames, instruments de chimie). Les alliages à 15 ou 20 $^0/_0$ sont durs et difficiles à travailler; on les emploie lorsqu'on a besoin d'une grande dureté. A partir de 20 $^0/_0$ d'iridium, le platine iridié est difficilement attaquable par l'eau régale, à 25 ou 30 $^0/_0$, il est complètement inattaquable. Les mètres et les kilogrammes internationaux ont été faits avec un alliage à 10 $^0/_0$.

On a frappé autrefois en Russie, vers 1828, des monnaies faites avec des alliages de platine iridié à 5, à 10, et à 20 $^0/_0$ d'iridium. Ces monnaies ont été retirées de la circulation en 1845.

Les grains d'iridium natif servent à faire des pivots pour des pièces d'horlogerie, ou pour des instruments de haute précision.

Le noir d'iridium, appliqué sur la porcelaine et soumis à la cuisson à haute température, a servi, concurremment avec le noir de rhodium, à produire des noirs spéciaux et très estimés (Frick, *Poggend. Ann.*, t. XXXI, p. 17; — *Ann. des Mines*, [3], t. VII, p. 487).

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LES MÉTAUX

ALLIAGES DE L'IRIDIUM

L'iridium s'unit à plusieurs métaux sous l'influence de la chaleur. Il leur donne ainsi une plus grande dureté, ou une plus grande résistance à l'action des agents chimiques. Mais ce n'est là, à part quelques exceptions, qu'un phénomène de dissolution pure et simple. Lorsque, par l'action des acides, on dissout le métal excédant, on obtient la plupart du temps un résidu d'iridium; celui-ci quelquefois a cristallisé au sein du métal excédant; c'est même sur cette propriété que H. Sainte-Claire Deville et Debray ont fondé le principe d'une méthode de séparation de l'iridium d'avec d'autres métaux. Quelquefois on obtient comme résidus de véritables alliages cristallisés; mais ces alliages, sous l'influence de l'oxygène, de l'air et des acides, s'oxydent pendant l'attaque; quelques-uns de ces produits oxydés sont solubles dans l'eau régale, et perdent cette propriété quand on les a chauffés : ce sont ces produits oxydés, perdant leur solubilité avec leur oxygène, que Bunsen avait appelés métaux allotropiques. On en voit un exemple frappant dans les alliages d'iridium et de zinc, et de plus frappants encore dans les alliages du rhodium qui ont été attaqués par l'eau régale ou par l'acide azotique (Bunsen, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 257, t. CXLVI, p. 265).

A part le *platine iridié*, ces alliages ou ces mélanges d'un alliage avec l'un des métaux en excès n'ont eu aucune application.

IRIDIUM ET ARGENT

Une partie d'iridium et 2 parties d'argent étant fondues au chalumeau dans un creuset de charbon ne s'allient pas en totalité. Si l'on alimente la soufflerie avec de l'oxygène, on volatilise tout l'argent, et l'iridium reste au fond du creuset de charbon (Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. LXXXIX, p. 258).

L'iridium ne peut être séparé complètement de l'argent par la coupellation; le bouton qui reste sur la coupelle renferme toujours un mélange de deux métaux sous forme d'une poudre gris noirâtre (Tennant, *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. III, p. 49).

IRIDIUM ET CUIVRE

En chauffant au rouge blanc 1 partie d'iridium avec 4 parties de cuivre, on obtient un alliage rouge pâle, plus dur que le cuivre, assez ductile. Lorsqu'on traite cet alliage par l'acide azotique, tout le cuivre se dissout, et l'iridium reste comme résidu sous forme d'une poudre noirâtre (Vauquelin, *loc. cit.*).

IRIDIUM ET ÉTAIN

Une partie d'iridium et 4 parties d'étain chauffées au rouge sombre donnent un alliage blanc mat, dur, d'aspect cristallin (Vauquelin, *loc. cit.*). L'action des acides sur cet alliage, ou plutôt sur ce mélange, laisse de véritables alliages cristallisés (H. Debray, H. Sainte-Claire Deville et H. Debray).

1° **Alliage** $IrSn^2$. — On fait fondre dans un creuset de charbon, et on maintient pendant longtemps au rouge vif, un mélange d'osmiure d'iridium (1 partie) et d'étain (5 à 6 parties). La masse refroidie est traitée par l'acide chlorhydrique ; l'étain se dissout, et il reste comme résidu de l'osmium en poudre fine, avec un alliage d'iridium et d'étain sous forme de cubes disposés en trémies ayant plusieurs millimètres de longueur. On sépare ces deux matières par lévigation, ou mieux par le tamisage. Les cristaux sont inattaquables par l'eau régale; chauffés dans un courant d'acide sulfhydrique, ils se décomposent en donnant du sulfure d'étain qui se volatilise, et un résidu d'iridium.

	Calculé		Trouvé (Deville et Debray)
Ir................	192,50	45,04	43,40
2Sn................	234,70	54,96	56,60
$IrSn^2$..............	427,20	100,00	100,00

(H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LVI, p. 434.)

2° **Alliage** $IrSn^3$. — On fond dans un creuset de porcelaine l'iridium pulvérisé avec 50 fois son poids d'étain; la combinaison a lieu avec un grand dégagement de chaleur ; on laisse refroidir à l'abri de l'air. On traite la masse par l'acide chlorhydrique dilué refroidi à 0°, en opérant dans un vase complètement rempli de façon à empêcher certaines réactions secondaires dues à l'intervention de l'oxygène de l'air ; l'étain se dissout, et il reste un alliage d'iridium et d'étain cristallisé en octaèdres réguliers et possédant la formule $IrSn^3$.

	Calculé.		Trouvé (H. Debray).	
Ir........	192,50	35,35	36,30	35,80
3Sn.........	352,05	64,65	64,00	64,20
$IrSn^3$........	544,55	100,00	100,30	100,00

(H. Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1470).

IRIDIUM ET FER

Faraday avait jadis entrepris un certain nombre de recherches pour savoir quels métaux pouvaient améliorer les qualités des fers et des aciers, et il avait été amené à conseiller l'introduction dans ces métaux de petites quantités d'iridium : il supposait que celui-ci agisait comme le chrome. Boussingault a repris ces expériences et a essayé d'allier les métaux dans les deux proportions suivantes :

1°	Fer	14gr,00 ou 97 %	2°	Fer	14gr,00 ou 97 %
	Iridium	0 ,43 ou 3 %		Osmiure d'iridium	0 ,43 ou 3 %

Le fer pur allié à l'iridium n'a pas offert les propriétés caractéristiques de l'acier ; celles-ci, pendant les expériences de Faraday, avaient dû être communiquées au fer par le carbone provenant du gaz du foyer (Boussingault, *Ann. Chim. et Phys.*, [V], t. XV, pp. 91-99).

H. Sainte-Claire Deville. (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXX, p. 589), incline cependant à croire que l'iridium peut s'allier au fer.

IRIDIUM ET MERCURE

Lorsqu'on met de l'amalgame de sodium dans une dissolution concentrée de chloroiridate de sodium, il se dégage de l'hydrogène et il se dépose une matière dense, floconneuse, qui est un amalgame d'iridium. Traitée par l'acide azotique, elle lui cède du mercure et elle abandonne un résidu soluble dans l'eau régale (Böttger, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XII, p. 352).

IRIDIUM ET OR

D'après Tennant (*loc. cit.*), l'iridium s'allierait à l'or, et l'alliage traité par l'eau régale dissoudrait seulement l'or, laissant l'iridium comme résidu.

Certaines variétés d'or natif renferment de l'iridium : lorsqu'elles sont soumises à la coupellation avec addition d'argent, le mode d'essai habituel est entaché d'erreurs si la proportion de l'iridium ou des métaux insolubles dans l'eau régale qui peuvent l'accompagner (Ru, Os, Rh, Ir, IrOs), dépasse 1 millième. Au-dessous de cette proportion, la présence de l'iridium ne nuit pas à l'exactitude de l'essai : par le *départ*, c'est-à-dire le traitement à l'acide nitrique, l'iridium est entraîné avec l'argent d'inquartation. Au-dessus de 1 millième, on n'observe plus le phénomène de l'éclair, et les cornets d'or, après le traitement à l'acide nitrique, renferment l'iridium de l'alliage ; on sépare celui-ci par des traitements à l'eau régale. Quant à l'osmiure d'iridium, il agit comme l'iridium, l'osmium disparaissant sous forme de peroxyde d'osmium volatil (Riemsdick, *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. XX, p. 66, 75).

Un certain nombre de variétés d'or natif, notamment les ors de Californie,

renferment de l'iridium en proportions très faibles, il est vrai, mais suffisantes pour rendre cet or cassant et impropre à la frappe des médailles et des monnaies. Cet iridium doit être éliminé soigneusement; ce traitement est long et minutieux (*Voir* E. Leidié, *Encyclopédie chimique*, « Métallurgie. Analyse des métaux de la mine de platine »).

IRIDIUM ET OSMIUM

(*Voir* M. Vèzes, *Encyclopédie chimique*, « Osmium », t. III, 17e cahier (vol. 30) 1er fascicule, p. 2, 3 et 25.)

IRIDIUM ET PLATINE

(*Voir* M. Vèzes, *Encyclopédie chimique*, « Platine et généralités sur les Métaux de la mine de platine », t. III, 17e cahier (vol. 30), 2e fascicule.)

IRIDIUM, PLATINE, RHODIUM

On n'a point essayé les alliages d'iridium et de rhodium : les deux métaux présentant, pour la fonte et le travail, des difficultés qui s'accentueraient encore dans leur alliage.

Les alliages d'iridium, platine et rhodium se rencontrent à l'état naturel dans certains minerais de platine; on en a réalisé quelques-uns en vue d'applications industrielles. Le rhodium donne à ces alliages les mêmes qualités, avec les mêmes défauts, que l'iridium. On les prépare soit en fondant les métaux ensemble, soit plus simplement, en fondant du minerai de platine, de composition connue, avec des résidus provenant du grillage des osmiures d'iridium, c'est-à-dire avec de l'iridium renfermant encore des traces d'osmium et de zinc; on ajoute du minerai de platine, ou du platine précipité par le fer des résidus, jusqu'à ce que l'alliage possède les qualités physiques voulues. La fusion et l'affinage au four à chaux éliminent l'osmium et le zinc, et l'alliage ne renferme plus sensiblement que les trois métaux : iridium, platine, rhodium.

Voici la composition de quelques-uns de ces alliages :

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Iridium..............	23,30	5,40	19,60
Platine...............	75,20	91,20	75,40
Rhodium.............	1,70	4,10	5,00

(*a*) est très dur et parfaitement malléable; il est peu attaquable par les acides; une lame mince de cet alliage plongée pendant un mois dans l'eau régale, qu'on renouvelait tous les deux jours, n'a perdu que 50 °/₀ de son poids.

(*b*) est très résistant aux acides, surtout à l'acide sulfurique bouillant, presqu'autant que le platine iridié à 10 °/₀; il est très rigide.

(*c*) est très ductile.

IRIDIUM ET PLOMB

Une partie d'iridium et 8 parties de plomb chauffées au rouge sombre donnent un alliage assez ductile, mais plus dur que le plomb; l'acide azotique dissout le plomb de cet alliage et laisse, comme résidu, la *totalité* de l'iridium sous forme d'une poudre noire très dense (Vauquelin, *loc. cit.*).

C'est l'observation ancienne de cette propriété qui a inspiré à H. Sainte-Claire Deville et Debray un procédé permettant de séparer l'iridium, lequel ne s'allie pas au plomb et quelquefois même cristallise au sein du métal fondu, d'avec d'autres métaux qui s'allient au plomb en donnant des alliages ou des composés susceptibles d'être dissous par certains acides.

IRIDIUM ET ZINC

L'iridium semble s'allier au zinc à température élevée ; mais cet alliage n'est pas sous forme de cristaux et ne présente aucun intérêt (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *loc. cit.*).

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE CHLORE

On a présenté, sous le nom de *bichlorure d'iridium* ou de *chlorure irideux*, un chlorure qui aurait pour formule $IrCl^2$.

Berzélius, qui le décrit comme une poudre d'un vert olive, le préparait en chauffant la mousse d'iridium au rouge sombre dans un courant de chlore; Claus a prétendu (*Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XXXIX, p. 107) que le corps ainsi obtenu n'était qu'un mélange en proportions variables de sesquichlorure Ir^2Cl^6 et de métal; on a maintes fois reconnu, depuis, que l'action du chlore sur l'iridium, en l'absence d'un chlorure alcalin, ne donne jamais que le sesquichlorure.

Fellenberg (*Poggend. Ann.*, t. L, p. 66) le décrit comme ayant l'aspect d'une masse cristalline vert olivâtre; il l'obtenait par sa méthode générale, qui consistait à faire agir le chlore sur le sulfure chauffé au rouge; mais, d'une part, le sulfure d'iridium qu'il employait ne représentait certainement pas un composé simple, et, d'autre part, c'est sur la variation du poids du corps attaqué, et non point sur des analyses, qu'il s'est basé pour donner la formule de ce chlorure.

Skoblikoff (*Bull. Acad. Saint-Pétersb.*, t. XI, p. 25), en chauffant au bain de sable dans une capsule de porcelaine, le tétrachlorure d'iridium, ou plutôt le chlorhydrate de tétrachlorure d'iridium, a obtenu un corps brun noirâtre, d'aspect résineux, possédant une composition voisine de $IrCl^2$; il le considérait comme un produit de déchloruration du chlorure primitif. D'après Palmaër (*Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 322), les analyses et les propriétés en son trop incertaines pour admettre que ce corps représente un composé défini.

Enfin Seubert (*Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1761), en faisant réagir les sulfites alcalins sur les solutions d'iridium, ou mieux l'acide sulfureux, à la température de 70°, sur la solution de chloroiridate d'ammonium employée en excès, a obtenu, outre le chloroiridite d'ammonium, un sel particulier qui reste dans les eaux mères. Celui-ci se présente sous forme de cristaux rouge orangé, brillants, très solubles dans l'eau: ils ont pour formule $IrCl^2.SO^3H^2.4AzH^4Cl$. Ce sel décompose les carbonates alcalins; il donne avec les alcalis, notamment avec la potasse et avec l'ammoniaque, des corps cristalisés qui ont pour formules respectives : $[IrCl^2.SO^3K^2.2AzH^4Cl,4H^2O]$ et $[IrCl^2SO^3(AzH^4)^2.2AzH^4Cl,4H^2O]$. L'auteur admet que l'iridium s'y trouve sous forme de chlorure irideux $IrCl^2$.

En réalité, on n'a jamais isolé que le sesquichlorure d'iridium Ir^2Cl^6, et le **tétrachlorure** $IrCl^4$.

SESQUICHLORURE D'IRIDIUM

Il existe sous deux modifications : l'une anhydre et insoluble dans l'eau, l'autre hydratée et soluble dans l'eau.

I. — SESQUICHLORURE D'IRIDIUM ANHYDRE

Ir^2Cl^6

Modes de formation. — Le sesquichlorure d'iridium anhydre prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe l'iridium dans un courant de chlore, à une température voisine du rouge naissant : le produit ultime de la réaction est, en l'absence d'un chlorure alcalin, le sesquichlorure; mais l'action du chlore est limitée, soit parce que l'attaque du métal est difficile, soit parce que l'élévation de température décompose une partie du sesquichlorure formé ; elle est d'autant plus complète que le métal était plus finement divisé. Cependant, on n'obtient jamais par ce procédé qu'un mélange en proportion variable de sesquichlorure et de métal, celui-ci provenant soit d'une attaque incomplète, soit d'un commencement de décomposition ;

2° On chauffe pendant un certain temps, avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à cessation du dégagement de gaz acide chlorhydrique, un des chlorures doubles que le sesquichlorure forme avec les chlorures alcalins. La réaction étant terminée, le mélange refroidi est versé dans l'eau; le sulfate alcalin se dissout; le sesquichlorure anhydre se dépose par le repos. Ainsi obtenu, il est toujours, comme il arrive pour le rhodium, mélangé de sesquioxyde.

(Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435, 527; t. XV, p. 208; — *Jahresbericht Berzelius*, t. XXV, p. 300) (Claus, *N. Pétersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 180; — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XXXIX, p. 100);

3° Les sesquichlorures doubles hydratés : $Ir^2Cl^6.6KCl,6H^2O$, et $Ir^2Cl^6.6NaCl,20H^2O$ donnent, lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, de l'acide chlorhydrique et des produits de décomposition qui varient suivant la conduite de l'expérience. Si, au contraire, on les chauffe à une température comprise entre 440° et 500°, au sein d'une atmosphère de gaz acide chlorhydrique, la combinaison se détruit, et il se forme du chlorure alcalin et du sesquichlorure d'iridium qui passe à la modification insoluble et qu'on peut séparer par des lavages à l'eau. Mais, cette décomposition n'est jamais complète, et par conséquent la transformation du sesquichlorure en sa modification insoluble est limitée; une grande partie du sesquichlorure se retrouve donc dans les eaux de lavage sous forme de chloroiridite de sodium (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249).

PRÉPARATION

Le chloroiridate d'ammonium est placé dans un appareil disposé de façon à être chauffé à 440° (étuve à vapeur de soufre); après avoir chassé l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique sec, on fait passer un courant de chlore parfaitement desséché, et on chauffe à 440°. Le sel se décompose en donnant les produits de la destruction du chlorure d'ammonium par le chlore, et le chlorure

iridique $IrCl^4$; celui-ci, instable à la température de l'expérience, donne à son tour du chlore et un résidu qui est le sesquichlorure Ir^2Cl^6; on laisse refroidir dans un courant de chlore que l'on chasse ensuite par un courant d'acide carbonique sec (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249).

PROPRIÉTÉS

C'est une matière vert noirâtre dont la poudre est vert olive.

Il est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis.

II. — SESQUICHLORURE D'IRIDIUM HYDRATÉ

$Ir^2Cl^6,8H^2O$

PRÉPARATION

L'oxyde bleu d'iridium IrO^2, préparé par voie humide et récemment précipité, est traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous. Bien qu'il y ait dégagement de chlore, la transformation n'est pas complète et la dissolution renferme un mélange de tétrachlorure $IrCl^4$, et de sesquichlorure Ir^2Cl^6, sous forme de chlorhydrates de chlorures. Pour achever cette transformation, on fait réagir sur le liquide refroidi, un réducteur, l'hydrogène sulfuré par exemple. Celui-ci est ajouté peu à peu, jusqu'à ce que la liqueur, de brun foncé qu'elle était, soit devenue verte; la transformation est alors totale. On chauffe légèrement et on filtre pour séparer le soufre, produit de la réaction, et un peu de sulfure d'iridium, qui prend quelquefois naissance sous l'influence de la chaleur. On évapore avec précaution et on obtient des cristaux qui ont pour formule $Ir^2Cl^6.8H^2O$ (Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, II, 180).

PROPRIÉTÉS

Cristaux solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait agir un excès de soude sur une dissolution étendue de chloroiridate de sodium, la liqueur change de couleur; elle devient verte et ne précipite pas par l'ébullition. Lorsque la dissolution d'iridium est concentrée, il y a partage :une partie de l'iridium se précipite sous forme de bioxyde IrO^2, tandis que l'autre partie, transformée en sesquichlorure, se dissout dans l'excès d'alcali; pendant ce temps il se dégage de l'acide hypochloreux.

Le sesquioxyde d'iridium hydraté est donc soluble dans un excès d'acide sous forme de chrorhydrate de chlorure, de même que dans un excès d'alcali sous forme de sesquioxyde.

Le sesquichlorure d'iridium forme plusieurs chlorures doubles ou chloroiridites.

SESQUICHLORURES DOUBLES

Syn. : *Chloroiridites*

Lorsque l'iridium est chauffé en présence du chlore, il donne naissance, s'il est seul, à du sesquichlorure Ir^2Cl^6, et, s'il est mélangé avec un chlorure alcalin, à un chloroiridate de la forme $IrCl^4.2MCl$.

Les chlorures doubles formés par le sesquichlorure se préparent, d'une façon générale, en partant d'un chloroiridate auquel on enlève du chlore, soit sous l'influence de la chaleur dans des conditions particulières, soit par l'action d'un réducteur en présence de l'eau.

CHLOROIRIDITE DE POTASSIUM

$IrCl^6.6KCl,6H^2O$

PRÉPARATION

1° On mélange le chloroiridate de potassium avec le tiers de son poids de carbonate de potassium, et on chauffe le tout au rouge naissant. La matière refroidie est traitée par l'eau ; la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à cristallisation :

$$3\,(IrCl^4.2KCl) + 3K^2CO^3 = Ir^2Cl^6.6KCl + Ir + 6KCl + 3CO^2 + 3O$$

Ce procédé, comme l'indique la formule précédente, a l'inconvénient de laisser perdre une partie du sel qui se décompose en iridium et en chlore.

2° Dans une dissolution de chlorure iridique soigneusement refroidie (solution d'iridium dans l'eau régale privée de la plus grande partie d'acide libre par une évaporation ménagée), on fait passer un courant d'anhydride sulfureux. Quand la dissolution est devenue vert olive, on chasse l'acide sulfureux dissous par un courant rapide d'acide carbonique ; on neutralise par du carbonate de potassium, et on sépare immédiatement le chlorure double qui se précipite, car il est peu soluble dans les dissolutions qui renferment des sels alcalins ; on le reprend par l'eau et on le fait cristalliser. On peut remplacer le chlorure iridique par le chloroiridate de potassium finement pulvérisé et mis en suspension dans huit fois son poids d'eau. Ce sel est peu soluble, mais il est transformé à mesure qu'il se dissout ; quand tout a disparu, et quand la liqueur est devenue vert olive, on opère comme précédemment.

La réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule suivante :

$$2\,(IrCl^4) + 2\,H^2O + SO^2 = Ir^2Cl^6 + 2HCl + SO^4H^2;$$

car, si l'acide sulfureux fait passer le tétrachlorure à l'état de sesquichlorure, les sulfites alcalins réagissent sur les chlorures d'iridium (surtout si la réaction a lieu à chaud) en donnnant des combinaisons assez complexes qui cristalliseraient par refroidissement (Voir plus loin, pp. 202, 205, 207).

3° Il vaut mieux, à cause de la formation probable de ces sulfites, d'employer comme réducteur l'acide sulfhydrique :

$$2\,(IrCl^4) + H^2S = Ir^2Cl^6 + 2HCl + S.$$

Dans les solutions étendues et froides, il se sépare simplement un peu de soufre ; si les solutions sont concentrées et surtout si l'on veut accélérer la réaction en chauffant, il se forme un peu de sulfure d'iridium par suite d'une réaction secondaire.

On opère avec l'acide sulfhydrique, comme dans le cas précédent ; seulement, après avoir neutralisé, on ajoute un léger excès de chlorure de potassium, et si le chlorure double ne se précipite pas spontanément, on évapore légèrement ; on recueille et on fait recristalliser.

4° Il est préférable, pour éviter les pertes dues à la formation de sulfure d'iridium, de placer la liqueur dans un flacon dont on a chassé l'air par un courant d'acide carbonique, puis d'y faire passer un courant de bioxyde d'azote, qu'on chasse ensuite par un nouveau courant d'acide carbonique (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXXI, p. 888).

PROPRIÉTÉS

Grands prismes vert olive, appartenant au système quadratique; ils sont efflorescents, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Les alcalis employés en excès (potasse ou soude) n'en précipitent pas de sesquioxyde, même à l'ébullition, ce qui prouve que ce dernier est soluble dans un excès d'alcali. Lorsque ce sel est en dissolution, l'eau régale et le chlore le transforment facilement en chloroiridate de potassium $IrCl^4.2KCl$.

Lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante, il laisse déposer par refroidissement un chlorure double très voisin de la formule $Ir^2Cl^6.4KCl,2H^2O$; il subit ainsi un dédoublement analogue à celui que subit le chlorure double de rhodium correspondant. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, il semble absorber à la longue l'oxygène de l'air, car il se dépose une poudre verdâtre insoluble dans l'eau, qui semble être un oxychlorure, parce qu'elle renferme de l'oxygène (Claus, *Beitr.*, p. 76 ; *Journ. für praekt. Chem.*, [1], t. XLII, p. 351).

Analyse (*Sel desséché à 180°*) :

	Calculé.		Claus.
6K	234,18	22,43	22,39
2Ir	385,00	36,90	37,26
12Cl	424,44	40,67	40,29
$Ir^2Cl^6.6KCl$	1043,62	100,00	99,94

Détermination cristallographique :

Sel hydraté .... $Ir^2Cl^6.6KCl + 6H^2O$

QUADRATIQUE

$c : a :: 1.6149$

	Calculés.	Mesurés.
$a^1\ a^1$ (101) (10$\bar{1}$)	Fond.	*116°,28′
$a^1\ a^1$ (101) ($\bar{1}$01)	63°,32′	63°,33′
$a^1\ a^1$ (101) (011)	106°, 5′30″	106°, 5′
$a^1\ m$ (101) (1$\bar{1}$0)	126°,57′	126°,56′

(Cristaux formés des faces a^1p, m, a, t, e, ne se prêtant pas aux mesures, et *m* très réduite).

Dufet, *Bulletin Société française de Minéralogie*, t. XIII, p. 206 (1890).

CHLOROIRIDITE DE SODIUM

$Ir^2Cl^6.6NaCl,24H^2O$

PRÉPARATION

1° On chauffe à une température comprise entre 440° et 500° le chloroiridate de sodium $IrCl^4.2NaCl,6H^2O$, au milieu d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec; il perd du chlore et se transforme partie en sesquichlorure insoluble Ir^2Cl^6, partie en chlorure double $Ir^2Cl^6.6NaCl$, on sépare ce dernier en le dissolvant dans l'eau; on évapore doucement et on favorise la cristallisation en ajoutant à la liqueur du chlorure de sodium (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249);

2° On transforme le chloroiridate de sodium en chloroiridite en le réduisant au moyen de l'acide sulfhydrique; on opère comme pour le sel correspondant de potassium, avec cette différence que le chloroiridate de sodium étant très soluble dans l'eau, on opère non pas sur le sel mis en suspension dans l'eau mais sur sa dissolution. Comme dans le cas précédent, on facilite la cristallisation en ajoutant du chlorure de sodium à la dissolution (Claus, *Beitr.*, p. 74).

PROPRIÉTÉS

Ce sel se présente sous forme de cristaux vert noirâtre, plus ou moins foncés suivant leur grosseur. Il est très soluble dans l'eau (dans la moitié de son poids d'eau environ), très peu soluble dans les dissolutions concentrées de chlorure de sodium, insoluble dans l'alcool; il fond vers 50° dans son eau de cristallisation.

Détermination cristallographique(1) :

Sel hydraté............... $Ir^2Cl^6.6NaCl + 24H^2O$

RHOMBOÉDRIQUE :

$$\frac{c}{a} = 0{,}8711.$$

	Calculés.	Mesurés.
[$p\ a^1$ $(10\bar{1}1)$ (0001)..........	Fond.	*134°,50′
[$e^1\ a^1$ $(20\bar{2}1)$ (0001)..........	116°,26′	116°,30′
$p\ p$ $(10\bar{1}1)$ $(\bar{1}101)$..........	104°,13′	104°,14′
[$e^1\ e^1$ $(2\bar{2}01)$ $(02\bar{2}1)$..........	78°,18′	78°,23′
[$p\ e^1$ $(10\bar{1}1)$ $(\bar{2}201)$..........	129°, 9′	129°,12

(Marignac, *Recherches sur les formes cristallines* ; Genève, 1855, p. 25 ; — *Ann.*

(1) Voir la note de la page 168.

der Pharm. und Chem., t. CXXXI, p. 120; — Marignac et Lassaulx, *Jahresbericht Mineralogie*, 1875, p. 138.) (1)

Analyse :

	Calculé.		Trouvé. Claus (moyenne)	Trouvé. Marignac (moyenne)
6NaCl..	350,22	25,39	25,70	25,24
2Ir.....	385,00	27,95	28,35	27,97
6Cl.....	212,22	15,39	15,70	»
$24H^2O$...	431,04	31,27	»	»
$Ir^2Cl^6.6NaCl,24H^2O$..	1378,48	100,00	»	»

D'après Karmrodt et Uhrlaub, ce sel cristalliserait dans le système monoclinique. Mais les analyses qu'ils en donnent, savoir

NaCl................	=	29,58 °/₀	(moyenne)
Ir....................	=	24,52 —	—
Cl....................	=	14,60 —	—
H^2O................	=	31,10 —	—

conduisent à une autre formule : $Ir^2Cl^6.8NaCl,27H^2O$. Ce serait alors un autre chlorure double (Karmrodt et Uhrlaub, *Ann. der Pharm.*, t. LXXXI, p. 120).

CHLOROIRIDITE D'AMMONIUM

$Ir^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$

PRÉPARATION

1° On fait réagir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution de chlorure iridique, en opérant comme pour le sel potassique; puis, la transformation achevée, on sature la dissolution de chlorure d'ammonium, et on laisse cristalliser à la température ordinaire dans le vide sec ;

2° On dissout dans la moindre quantité d'eau possible le chlorure d'iridium et de sodium $Ir^2Cl^6.6NaCl,24H^2O$, et on sature cette dissolution de chlorure d'ammonium. On fait cristalliser comme ci-dessus.

(1) Les angles qui figurent à la détermination cristallographique précédente sont ceux que forment les faces entre elles; dans quelques notations on emploie les angles des normales; il suffirait alors de remplacer par leurs suppléments les angles ci-dessus énoncés.

Cette observation s'applique à toutes les déterminations cristallographiques qui figurent dans cet ouvrage et qui, toutes, ont été transformées dans le même système (E.L.)

PROPRIÉTÉS

Il cristallise en prismes orthorhombiques d'un vert olive foncé. Il est très soluble dans l'eau (Claus, *Beitr.*, p. 75; — *Journ. für prackt. Chem.*, [I], t. XXXIX, p. 100). Carey-Lea, *Sillim. Americ. Journ.*, [2], t. XXXVIII, p. 89).

Détermination cristallographique (1) :

Sel hydraté : $Ir^2Cl^6.6AzH^4Cl + 3H^2O$

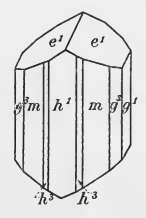
ORTHORHOMBIQUE :

$a : b : c :: 0,8581 : 1 : 0,4946$

			Calculés.	Mesurés. (Keferstein)	Mesurés. (Dufet)
mm	(110)	$(1\bar{1}0)$	98°,44′	97°,39′	»
*mh*¹	(110)	(100)	Fond.	138°,50′	*139°,22′
*mg*³	(110)	(120)	160°,51′,5	161°,23′	160°,48′
*g*¹*g*³	(110)	(120)	149°,46′,5	149°,50′	149°,52′
*g*³*g*³	(120)	$(\bar{1}20)$	119°,33′	119°,37′	»
*mh*³	(110)	(210)	162°,35′	»	162°,40′
*e*¹*e*¹	(011)	$(0\bar{1}1)$	Fond.	127°,19′	*127°,22′
*e*¹*g*¹	(011)	(010)	116°,19′	»	116°,25′
*e*¹*m*	(011)	(110)	106°,47′	»	106°,47′

Cristaux formés des faces *m*, *g*¹ (dominantes), *h*¹, *g*¹, *g*³ (et *h*³ très petite et manquant souvent).

Keferstein (*Poggendd. Ann.*, t. XCIX, p. 280; — Dufet (*Bull. Soc. franç. de Minér.*, t. XIII, p. 207; — 1890).



(1) Voir la note de la page 168.

Analyse :

	Calculé		Claus.
$6AzH^4$...	108,00	11,12	»
2Ir	385,00	39,64	40,21
12Cl.....	424,44	43,68	43,59
$3H^2O$...	53,88	5,56	5,34
$Ir^2Cl^6.6Az^2H^4Cl,3H^2O$...	971,32	100,00	»

CHLOROIRIDITE D'ARGENT

$Ir^2Cl^6.6AgCl$

PRÉPARATION

Le chloroiridate de potassium, traité par un excès d'azotate d'argent, donne lieu à une réaction assez complexe. Tout d'abord il se forme un précipité floconneux bleu indigo foncé (probablement un mélange de chlorure d'argent et de bioxyde bleu d'iridium) ; puis, au bout de quelques instants, ce précipité pâlit et finit par se décolorer complètement. Le liquide qui surnage le précipité est incolore, ne renferme plus trace d'iridium, mais seulement de l'acide azotique libre, avec l'azotate de potassium et l'azotate d'argent qui résultent de la double décomposition; quant au précipité, il ne renferme pas de chlorure d'argent en excès, à moins que l'on n'ait employé, au lieu du chloroiridate, la solution de l'iridium dans l'eau régale. La chaleur favorise la réaction, d'abord parce qu'elle augmente la solubilité du chloroiridate, ensuite parce que le chlorure double se forme de suite, sans passer par le précipité bleu.

Cette réaction ne peut s'expliquer que par une transformation du tétrachlorure en sesquichlorure, ce qui suppose un dégagement d'oxygène pendant la réaction.

$$2(IrCl^4.2KCl) + 6AzO^3Ag + H^2O = Ir^2Cl^6.6AgCl + 2AzO^3H + 4AzO^3K + O.$$

PROPRIÉTÉS

C'est un précipité presque incolore, insoluble dans l'eau et dans les acides, légèrement soluble dans l'ammoniaque. Mis en contact pendant plusieurs jours avec cette dernière base, il se dissout presqu'entièrement; la partie non dissoute se transforme en une poudre cristalline, jaune verdâtre, formée d'octaèdres ayant l'aspect adamantin; ceux-ci ont la même composition que le précipité primitif (Claus, *Jour. für prackt. Chem.*, [1], t. XLII, p. 348).

Analyse :

	Calculé		Trouvé		
			Lang	Claus	Karmrodt
6Ag.....	645,96	44,38	43,55	45,12	44,45
2Ir.....	385,00	26,45	26,69	26,56	31,85
12Cl.....	424,44	29,17	29,54	28,32	23,70
$Ir^2Cl^6.6AgCl$.....	1455,40	100,00	99,78	100,00	100,00

Il semblerait que le sesquichlorure double $Ir^2Cl^6.6NaCl$ dût donner plus simplement, par double décomposition avec le nitrate d'argent, le sel cherché ; la réaction tentée par Rose et par Karmrodt et Uhrlaub leur a donné des corps trop différents par l'aspect pour qu'on ne soit pas en droit de supposer qu'ils n'ont opéré que sur des sels impurs. Nous relatons, pour mémoire seulement, les analyses de Karmrodt et Uhrlaub. L'ensemble de ces réactions mériterait une étude nouvelle.

COMBINAISONS DU SESQUICHLORURE D'IRIDIUM AVEC LES CHLORURES DE PHOSPHORE

Le sesquichlorure d'iridium forme avec les chlorures de phosphore des chlorures doubles analogues à ceux que forment l'or et le platine ; les chlorures de phosphore y jouent le rôle de chlorure acide ; traités par l'eau, ils se transforment en des acides susceptibles de former des sels et des éthers. On les obtient par la réaction du perchlorure de phosphore sur l'oxyde d'iridium hydraté, puis par la décomposition du chlorure double primitif qui a pris naissance dans cette réaction (Geisenheimer, *Compt. rend. Acad. des Sciences.*, t. CX, p. 1004, 1006 ; — t. CXI, p. 40, 41 ; — *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1891, p. 16, 32, 38, 39).

I. — CHLORURE PHOSPHOIRIDIQUE

[$Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5$]

PRÉPARATION

On mélange 1 partie de bioxyde d'iridium hydraté avec 10 parties de pentachlorure de phosphore et 15 à 20 parties de trichlorure de phosphore, de façon à obtenir un mélange fluide ; on chauffe le tout en tubes scellés à 150°-175° pendant trois heures environ ; on ouvre les tubes pour laisser échapper la grande quantité d'acide chlorhydrique qui a pris naissance, puis on les ferme à nouveau, et on les chauffe pendant vingt-quatre à trente-six heures, à la température de 275°-300° en plaçant les tubes dans une position verticale. Au fond se dépose l'oxyde d'iridium inattaqué ; quant au liquide, il se partage en deux couches : la plus lourde est rouge grenat foncé, elle contient le chlorure $Ir^2P^6Cl^{30}$; la plus légère est jaune clair, elle contient un autre chlorure $Ir^2P^6Cl^{24}$; ces deux chlorures se trouvent dissous dans l'excès des chlorures de phosphore. Par le refroidissement les deux couches liquides se solidifient, et, en brisant le tube, on peut les séparer mécaniquement.

La portion rouge grenat foncé est enfermée dans un tube scellé avec de l'oxychlorure de phosphore, et chauffée à 250° ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux de chlorure phosphoiridique qui sont recueillis, essorés, et séchés dans un courant d'air sec.

PROPRIÉTÉS

Ce chlorure constitue des cristaux jaune clair, fumant à l'air, fusibles à 150° sous pression, décomposables par la chaleur à l'air libre, ou même dans un courant de chlore. Il est décomposable par la benzine, le sulfure de carbone, le trichlorure de phosphore, le chloroforme : de ces décompositions résultent des corps moins riches en chlorures de phosphore, qui constituent une série assez régulière de composés définis. Traité par l'eau, il donne un acide susceptible de former des sels et des éthers.

L'étude des produits qui résultent de la décomposition de ce corps par la chaleur, et celle des acides qui prennent naissance sous l'influence de l'eau ont conduit Geisenheimer à donner à ce chlorure, qui a pour formule brute IrP^3Cl^{15}, une formule double $Ir^2P^6Cl^{30}$. Cette formule développée devient :

$$Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5.$$

Elle montre la relation qui unit le sesquichlorure d'iridium aux deux chlorures de phosphore, pour en faire la molécule d'un chlorure complexe, susceptible de donner, sous l'influence de l'eau, l'acide chlorophosphoiridique ($Ir^2Cl^6,3PO^3H^3,3PO^4H^3$), correspondant.

Soumis à l'action de la chaleur le chlorure phosphoiridique donne :

A 70°-80°, dans un courant de chlore, le corps : ($Ir^2Cl^6,4PCl^3,2PCl^5$).
A 120°-125°, — — : ($Ir^2Cl^6,6PCl^3$).
A 190°, — — : ($Ir^3Cl^2,6PCl^3$).
A 150° (sous la pression de 50 à 70 centimètres) les corps : { ($Ir^2Cl^6,2PCl^3,2PCl^5$). ($2Ir^2Cl^6,4PCl^3,2PCl^5$).
A 160° (sous la pression ordinaire) le corps : ($IrCl^4,2PCl^3$).

Lorsqu'on le dissout à froid dans le sulfure de carbone, ou dans le trichlorure de phosphure, il donne le chlorure : $Ir^2Cl^6.6PCl^3$.

Dissous à 150°, en vase clos, dans le chloroforme, il donne le chlorure : $Ir^2Cl^6,4PCl^3$.

Enfin, sa dissolution dans la benzine se décompose lentement à froid, rapidement à chaud : il se forme de l'iridium réduit et de l'hexachlorure de benzine (Geisenheimer, *Thèse Faculté des Sciences de Paris* (1891), p. 16).

ACIDE CHLOROPHOSPHOIRIDIQUE

[$Ir^2Cl^6.3PO^3H^3.3PO^4H^3$]

Il prend naissance quand on traite le chlorure phosphoiridique ($Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5$) par l'eau chaude employée en excès ; lorsque le dégagement d'acide chlorhy-

drique a cessé, on concentre légèrement, et on additionne la solution d'un excès d'alcool ; il se forme un précipité blanc, floconneux, qui est l'acide phosphoiridique.

Cet acide forme des sels et des éthers.

Sel acide de potassium : $(Ir^2Cl^6.3PO^3H^2K.3PO^4H^2K)$.

On neutralise l'acide au moyen de la potasse, en présence d'hélianthine : c'est une masse gommeuse incristallisable.

Sel neutre d'ammonium : $[Ir^2Cl^6.3PO^3H(AzH^4)^2.3PO^4H(AzH^4)^2]$.

On le prépare par l'addition d'une solution alcoolique de gaz ammoniac à l'acide chlorophosphoiridique : cristaux jaunes, décomposables par l'eau chaude.

Le **sel acide d'argent** correspond à celui de potassium. On l'obtient en versant du nitrate d'argent dans une dissolution du sel de potassium : précipité jaune caillebotté, soluble dans l'ammoniaque.

Le **sel neutre de plomb** correspond à celui d'ammonium : c'est un précipité blanc qu'on obtient en traitant la solution de l'acide par une solution d'acétate neutre de plomb.

Éther éthylique. — Lorsqu'on fait réagir le chlorure phosphoiridique sur l'alcool absolu, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la température s'élève ; on obtient alors un liquide jaune qui, évaporé dans le vide sec, finit, au bout d'un certain temps, par se solidifier en prenant un aspect cristallin. Mais l'éther ainsi obtenu n'est pas celui que la théorie permettait de prévoir, savoir :

$$[(Ir^2Cl^6)3(PO^3.H.2C^2H^5)3(PO^4.H.2C^2H^5)].$$

Sa formule est beaucoup plus complexe ; elle serait, d'après l'analyse :

$$[(Ir^2Cl^4)3(PO^3.H.2C^2H^5)(PO^4.H.2C^2H^5)2(PO^4.H^2.C^2H^5)]$$

(Geisenheimer, *Thèse, loc. cit.*, p. 24 à 29).

II. — CHLORURE : $[Ir^2Cl^6.6PCl^3]$.

Préparation. — 1° On soumet à l'action de la chaleur le chlorure phosphoiridique $(Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5)$. On le chauffe à 125° dans un courant de chlore, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids ;

2° On traite le chlorure phosphoiridique par le trichlorure de phosphore, en le chauffant à 250° en vase clos, avec 15 fois son poids de ce corps ;

3° On dissout le chlorure phosphoiridique dans le sulfure de carbone qui le décompose.

Propriétés. — On obtient ainsi, soit par refroidissement, soit par évaporation du dissolvant, des cristaux jaunes, que l'on purifie par une deuxième dissolution à chaud dans le trichlorure de phosphore; les cristaux sont ensuite séchés à 100° dans un courant d'air sec.

Ce corps, traité par l'eau, donne naissance à un acide ($Ir^2Cl^6.6PO^3H^3$) incristallisable. Celui-ci donne à son tour un sel acide de potassium et un sel neutre de plomb, ainsi qu'un éther (Ir^2Cl^4) $2(PO^3H,2C^2H^5)$ ($PO^3H^2C^2H^5$) analogues aux composés correspondants du chlorure phosphoiridique (Geisenheimer, *Thèse*, *loc. cit.*, p. 32).

III. — CHLORURE : [$Ir^2Cl^6.4PCl^3$]

On l'obtient en traitant le chlorure phosphoiridique par du chloroforme sec, à la température de 160° en vase clos; le produit est séché dans un courant d'air sec, lavé à l'eau froide, puis séché de nouveau dans l'air sec.

Il se présente sous forme d'aiguilles jaunes insolubles dans l'eau froide (Geisenheimer, *Thèse*, *loc. cit.*, p. 38).

IV. — CHLORURE : [IrP^2Cl^{10}] = [$IrCl^4.2PCl^3$]

Bien que le chlorure se rattache par sa formule au chlorure iridique, son étude ne peut guère être séparée de celle des chlorures précédents dont il dérive :

Préparation. — Lorsqu'on porte brusquement le chlorure phosphoiridique à 160°, il fond, bouillonne, perd du pentachlorure de phosphore, puis se solidifie. Le même phénomène se produit quand on le chauffe à 175°, dans un courant de chlore. On reprend le résidu par du chloroforme, d'où il cristallise.

Propriétés. — Cristaux fusibles à 175°, se décomposant au-dessus de cette température. C'est le seul de ces chlorures doubles dont la formule puisse être comparée à celle des chlorures doubles de platine et de phosphore, ou d'or et de phosphore. Il constitue le terme ultime de la décomposition régulière de ces chlorures; on ne peut, ni par la chaleur, ni par les dissolvants, obtenir avec lui le chlorure d'iridium primitif, comme cela a été fait pour l'or (Geisenheimer, *Thèse*, *loc. cit.*, p. 39).

L'histoire chimique de ces chlorures, compliquée en apparence, paraîtra plus simple si l'on examine le tableau suivant où ils sont rangés à partir du premier d'entre eux, le chlorure phosphoiridique, qui sert à préparer tous les

autres. Leur formule a été développée de façon à montrer leur genèse qui résulte de l'action progressivement décomposante de la chaleur.

I.	$Ir^2P^6Cl^{30}$	=	$Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5$ (*Chlorure phosphoiridique*)
	Corps intermédiaire	=	$Ir^2Cl^6.4PCl^3.2PCl^5$ $Ir^2Cl^6.2PCl^3.2PCl^5$ $(Ir^2Cl^6)^3.4PCl^3.2PCl^5$
II.	$Ir^2P^6Cl^{24}$	=	$Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^3$
	Corps intermédiaire	=	$Ir^3Cl^2.3PCl^3.3PCl^3$
III.	$Ir^2P^4Cl^{18}$	=	$Ir^2Cl^6.2PCl^3.2PCl^3$
IV.	IrP^2Cl^{10}	=	$IrCl^4.PCl^3.PCl^3$

(Geisenheimer, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, pp. 1004 et 1336; — *Thèse Faculté des Sciences de Paris* (1891), p. 16 à 44.)

COMBINAISONS DU CHLORURE PHOSPHOIRIDIQUE AVEC LE CHLORURE DE SOUFRE ET AVEC LE CHLORURE D'ARSENIC

I. — CHLORURES D'IRIDIUM, DE PHOSPHORE ET DE SOUFRE

$[Ir^2Cl^6.4PCl^3.4SCl^2]$

On l'obtient en chauffant à 300° le chlorure phosphoiridique $Ir^2P^6Cl^{30}$ avec un très grand excès de perchlorure de soufre; le corps se précipite par refroidissement à l'état cristallisé.

Il prend encore naissance quand on chauffe en tubes scellés, à 250°-300°, ce même chlorure phosphoiridique avec du sulfure de carbone.

Il se présente sous forme de cristaux rouges très altérables à l'air. Traité par l'eau, il semble donner un corps à fonction acide (Geisenheimer, *Thèse, loc. cit.*, p. 49).

II. — CHLORURES D'IRIDIUM DE PHOSPHORE ET D'ARSENIC

A. — CHLOROPHOSPHURE D'IRIDIUM ET D'ARSENIC

$[(Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5)5AsCl^3]$

Il prend naissance, en même temps qu'un autre chlorophosphure (B), lorsqu'on chauffe en tube scellé, à 300°, le bioxyde d'iridium hydraté, avec du chlorure d'arsenic et du pentachlorure de phosphore.

Préparation. — On chauffe en tube scellé, à 300°, le chlorure phosphoiridique $Ir^2P^6Cl^{30}$, avec du chlorure d'arsenic; on laisse refroidir, et, au bout de

quelques jours, il se dépose des cristaux qu'on lave au sulfure de carbone et qu'on sèche dans un courant d'air sec.

Propriétés. — Cristaux prismatiques rouge rubis, de 2 à 3 millimètres de longueur; ils sont décomposables par l'eau, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et formation d'un corps qui semble être un acide correspondant au chlorophosphure.

Ce corps dérive du premier chlorophosphure d'iridium ou chlorure phosphoiridique ($Ir^2Cl^6.3PCl^3.3PCl^5$).

B. — CHLOROPHOSPHURE D'IRIDIUM ET D'ARSENIC

[($Ir^2Cl^6.4PCl^3$)$4AsCl^3$]

On a vu plus haut comment il prend naissance, mélangé d'un autre chlorophosphure.

On l'obtient seul, en chauffant à 200°, en tube scellé, du bioxyde d'iridium hydraté avec une solution saturée à froid de pentachlorure de phosphore dans le trichlorure d'arsenic. Il cristalise par refroidissement; on le lave avec du chlorure de carbone et on le sèche dans un courant d'air sec.

Fines aiguilles noires, décomposables par l'eau.

Ce corps dérive du troisième chlorophosphure d'iridium ($Ir^2Cl^6.4PCl^3$).

(Geisenheimer, *Thèse, loc. cit.*, p. 44, 48).

TÉTRACHLORURE D'IRIDIUM

$IrCl^4$

Syn. : *Chlorure iridique*

PRÉPARATION

1° On dissout à chaud, dans l'eau régale, le *noir d'iridium;* celui-ci, qui n'est en réalité qu'un mélange de métal très divisé et d'oxyde d'iridium, ne se dissout jamais complètement; on laisse déposer et on décante.

2° On dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud le bioxyde bleu d'iridium récemment précipité; on chauffe jusqu'à ce que la liqueur soit passée du bleu au brun foncé;

3° On fait digérer avec de l'eau régale le sesquichlorure d'iridium hydraté;

4° On traite par l'eau chlorée, ou par l'eau régale, le chloroiridate d'ammonium, jusqu'à ce que tout le dégagement gazeux dû à la décomposition du chlorure d'ammonium ait cessé;

5° Une solution aqueuse saturée de chloroiridate de potassium est additionnée d'acide fluosilicique en quantité suffisante; au bout de douze heures, on sépare le précipité de fluosilicate de potassium.

On obtient ainsi des liqueurs brun foncé; on les évapore doucement à une température qui ne doit pas dépasser 45°; à la fin, quand elles ont atteint une consistance sirupeuse, on les additionne d'eau de chlore ou d'eau régale chargée d'un excès d'acide chlorhydrique, afin de transformer en chlorure iridique $IrCl^4$ le sesquichlorure qui a échappé à la transformation, ou qui a pu prendre naissance pendant l'évaporation. On achève la dessiccation dans une atmosphère d'air sec, ou mieux dans le vide, au-dessus d'un mélange de potasse et de chaux vive (Vauquelin, Berzélius, Claus, Oppler, *loc. cit.*)

PROPRIÉTÉS

On obtient ainsi un corps brun noirâtre, amorphe, très déliquescent, soluble en toutes proportions dans l'eau.

Thomson (*Schweigg. Journ.*, t. XLVII, p. 59) prétend l'avoir obtenu cristallisé sous forme de tétraèdres brun noirâtre, renfermant 2,62 % d'eau et 44,26 % d'iridium.

En réalité, le chlorure iridique décrit par les différents auteurs n'est qu'un chlorhydrate de chlorure hydraté : $IrCl^4 + mHCl + nH^2O$, m et n étant variables suivant les conditions de la préparation. En effet, quand on le chauffe dans le vide, il dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis du chlore, et alors il donne d'abord du sesquichlorure, enfin du métal comme résidu.

Il se transforme facilement en sesquichlorure : tantôt la décomposition est limitée par suite d'une sorte de partage; tantôt elle est complète.

Le premier cas se présente quand on traite la dissolution concentrée par l'eau ou par les alcalis. Lorsqu'on dilue sa dissolution avec une grande quantité d'eau froide, il se fait du sesquichlorure avec dégagement d'acide hypochloreux, et, lorsqu'on fait bouillir longtemps la dissolution, il se dépose une poudre verdâtre, qui est un oxychlorure. La réaction est plus frappante avec les alcalis potasse ou soude : ainsi, l'addition de soude (1) en excès à une dissolution concentrée de chlorure donne lieu à un partage; une partie de l'iridium se précipite sous forme de bioxyde bleu d'iridium IrO^2, une autre partie reste en dissolution, et il se dégage, surtout lorsqu'on chauffe, de l'acide hypochloreux la dissolution, neutralisée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité de sesquioxyde soluble dans les moindres traces d'acide en excès.

Le second cas se présente avec les réducteurs proprement dits : protochlorure d'étain, nitrate mercureux employé en petite quantité (uu excès donnerait lieu à un précipité de chlorure mercureux), ferrocyanure de potassium, sulfate ferreux, bioxyde d'azote, hydrogène sulfuré, acide sulfureux (ces deux derniers doivent être employés à froid) certains carbures d'hydrogène. Il en est de même lorsque la dissolution iridique est étendue et que la solution d'alcali est concentrée : il n'y a pas précipitation de bioxyde, la transformation est complète.

L'alcool, les aldéhydes formique et acétique, les formiates alcalins, le réduisent

(1) On emploie la soude, car la potasse donnerait lieu à un précipité de chloroiridate de potassium peu soluble; la réaction serait moins nettement visible.

complètement, avec dépôt de métal, quand on opère à l'ébullition et en présence d'un excès d'alcali comme la potasse ou la soude. L'ammoniaque donne lieu d'abord à un précipité de chloroiridate d'ammonium, puis à une série de bases azotées complexes

CHLOROIRIDATES

Le chlorure iridique donne des chlorures doubles ou *chloroiridates* de la forme $IrCl^4.2MCl$.

CHLOROIRIDATE DE POTASSIUM

$IrCl^4.2KCl$

PRÉPARATION

1° Lorsqu'on chauffe au rouge sombre, au milieu d'un courant de chlore, un mélange d'iridium et de chlorure de potassium, il se forme du chloroiridate de potassium $IrCl^4.2KCl$. On pourrait donc, à la rigueur, employer pour la préparation de ce sel, un procédé analogue à celui qui sert à préparer le chloroiridate de sodium ; et, en réalité, c'est ce procédé qui est donné dans les anciens ouvrages. Mais, en raison du peu de solubilité du chloroiridate de potassium, surtout s'il y a en présence un excès de chlorure de potassium, ce procédé est peu commode, parce qu'il nécessite l'emploi de grandes quantités de dissolvant, ce qui est une cause de déchloruration du sel et de difficultés pratiques pour la cristallisation. Il est préférable d'opérer de la façon suivante :

2° Le chloroiridate de sodium, ou mieux le chlorure iridique, pris en solution concentrée et aussi neutre que possible, est additionné d'un excès de chlorure de potassium ; le précipité de chloroiridate de potassium est recueilli, lavé à l'eau glacée légèrement chargée de chlore, et redissous dans l'eau bouillante d'où il cristallise par refroidissement. Les eaux mères renferment du sesquichlorure qu'on peut transformer en chloroiridate par un peu de chlore, et précipiter ensuite par du chlorure de potassium.

PROPRIÉTÉS

Il se présente sous forme de petits octaèdres réguliers, brillants, noirs, donnant une poudre brun rougeâtre. Il est isomorphe avec le chloroplatinate de potassium. Il est peu soluble dans l'eau froide; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante : 1 partie se dissout dans 15 parties d'eau bouillante, d'où il ne cristallise qu'un tiers environ par refroidissement, par suite d'une transformation du reste en sesquichlorure; il est insoluble dans les dissolutions froides et saturées de chlorure de potassium, ainsi que dans l'alcool.

Il commence à se décomposer à partir de 440°-450°, en perdant du chlore. Il est complètement décomposable au rouge vif en métal et chlorure de potassium.

Chauffé à 440° dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, il se trans-

forme en un mélange de sesquichlorure Ir^2Cl^6 insoluble dans l'eau, et de sesquichlorure double d'iridium et de potassium $Ir^2Cl^6.6KCl$ qui est soluble.

L'hydrogène à température relativement peu élevée (rouge sombre) le réduit complètement en métal et chlorure de potassium.

L'eau, les alcalis, les agents réducteurs en général, l'ammoniaque, agissent sur sa dissolution comme sur celle du chlorure iridique.

(Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435 et 527; t. XV, p. 208); — (Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.*, [I], t. LXXXVIII, p. 234; t. LXXXIX, p. 150 et 225; t. XC, p. 260); — (Wöhler, *Poggend. Ann*, t. XXXI, p. 167); — (Claus, *Journ. für pr. Chem.*, [I]. t. XXXIX, p. 102); — (Leidié, *Comp. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249.)

CHLOROIRIDATE DE SODIUM

$Ir^2Cl^4.2NaCl\ 6H^2O$

PRÉPARATION

1° On mélange intimement 1 partie d'iridium et 2 parties de chlorure de sodium fondu, tous deux très finement pulvérisés; on chauffe ce mélange au rouge sombre dans un courant de chlore sec jusqu'à ce que la masse ait pris une teinte brune uniforme, et qu'elle ait subi un commencement de fusion. On laisse refroidir dans un courant de chlore et on épuise par de petites quantités d'eau à la fois, de façon à séparer l'iridium non attaqué et dissoudre le chloroiridate dans le moins d'eau possible. La dissolution est alors évaporée à siccité, à basse température. Le chloroiridate de sodium est très soluble dans l'eau; on sépare les cristaux d'avec ceux du chlorure de sodium qui sont moins solubles; on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans de l'eau légèrement chargée de chlore, en faisant les évaporations dans le vide sec.

2° On évapore à siccité une solution de chlorure iridique avec du chlorure de sodium; on fait recristalliser en employant les précautions indiquées plus haut.

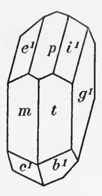
PROPRIÉTÉS

Il se présente sous forme de prismes tricliniques très aplatis, d'un noir foncé; il est isomorphe avec le chloroplatinate de sodium. Il est très soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l alcool.

Chauffé à 440° (étuve à vapeur de soufre), dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, il perd de l'eau, puis du chlore, et se transforme en un mélange de sesquichlorure Ir^2Cl^6 insoluble dans l'eau, et de sesquichlorure d'iridium et de sodium $Ir^2Cl^6.6NaCl$ soluble. Ses propriétés chimiques sont analogues à celles du chloroiridate de potassium.

(Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435 et 527; t. XV, p. 208.) — (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249.)

Détermination cristallographique :



TRICLINIQUE :

Cristaux noirs, formés des faces p, m, t, g^1, e^1, i^1, b^1, c^1.

$$a : b : c :: 0{,}5013 : 1 : 0{,}8702$$

$$\alpha = 84^\circ{,}29'$$
$$\beta = 128^\circ{,}12'$$
$$\gamma = 100^\circ{,}39'$$

	Calculés.	Mesurés.
mt $(1\bar{1}0)$ (110)..........	139°,11′	137°,11′
tg^1 (110) (010)..........	Fond.	*119°,21′
mg^1 $(1\bar{1}0)$ $(0\bar{1}0)$..........	Fond.	*103°,28′
pg^1 (001) (010)..........	Fond.	* 91°,19′
pe^1 (001) $(0\bar{1}1)$..........	144°,45′	144°,47′
e^1g^1 $(0\bar{1}1)$ $(0\bar{1}0)$..........	123°,56′	123°,53′
pi^1 (001) (011)..........	Fond.	* 145°,36′
i^1g^1 (011) (010)..........	125°,43′	125°,41′
g^1b^1 $(0\bar{1}0)$ $(\bar{1}\bar{1}2)$..........	119°,26′	119°,26′
b^1c^1 $(\bar{1}\bar{1}2)$ $(\bar{1}12)$..........	134°,56′	134°,57′
c^1g^1 $(\bar{1}12)$ (010)..........	Fond.	* 105°,38′
mp $(1\bar{1}0)$ (001)..........	126°,35′	126°,35′
pc^1 (001) $(1\bar{1}2)$..........	123°, 8′	123°, 3′
c^1m $(\bar{1}12)$ $(\bar{1}10)$..........	110°,17′	110°,31′ (app.)
pt (001) (110)..........	123°,23′	123°,28′
pb^1 (001) $(\bar{1}\bar{1}2)$..........	118°,32′	118°,17′
i^1c^1 (011) $(\bar{1}12)$..........	126°,36′	126°,37′

[Dufet, *Bulletin Société française de Minéralogie*, t. XIII, p. 205 (1890).]

CHLOROIRIDATE D'AMMONIUM

$Ir^2Cl^4.2AzH^4Cl$

PRÉPARATION

On dissout dans l'eau froide le chlorure iridique ou le chloroiridate de sodium, de façon à avoir une solution concentrée et aussi neutre que possible ; on additionne celle-ci d'un excès de chlorure d'ammonium. On continue la préparation en traitant le chloroiridate d'ammonium, qui se précipite, comme il a été dit, à propos du chloroiridate de potassium (2°).

PROPRIÉTÉS

Il se présente sous forme d'octaèdres réguliers d'un rouge noirâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante (1 partie dans 20 parties d'eau), insoluble dans les dissolutions saturées et froides de chlorure d'ammonium ou de potassium, insoluble dans l'alcool. Sa dissolution, évaporée à sec, à plusieurs reprises, en présence d'un excès d'eau régale, donne du chlorure iridique, le chlorure d'ammonium se trouvant détruit.

Chauffé dans une atmosphère de chlore sec à 440° (étuve à vapeur de soufre), il donne les produits de la destruction du chlorure d'ammonium par le chlore, et du chlorure iridique $IrCl^4$, celui-ci étant instable à cette température, donne à son tour du chlore et un résidu de sesquichlorure Ir^2Cl^6 insoluble (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249).

Ses autres propriétés chimiques sont celles des deux chloroiridates précédents.

Le chloroiridate d'ammonium est isomorphe avec le chloroplatinate d'ammonium ; ces deux sels peuvent, en cristallisant ensemble, donner des cristaux dans lesquels l'iridium et le platine se trouvent en proportions quelconques : il y a donc tout lieu de croire que les chloro-platino-iridates décrits par Hermann (*Poggend. Ann.*, t. XXXVIII, p. 408), et par Wöhler et Muckli (*Ann. der Pharm.*, t. CIV, p. 370) sont des mélanges et non pas des composés définis.

COMBINAISON DU CHLORURE IRIDIQUE AVEC LE TRICHLORURE DE PHOSPHORE

$IrP^2Cl^{10} = IrCl^4.2PCl^3$

Ce corps est un des produits qui résulte de la décomposition du chlorure phosphoiridique effectuée sous l'action de la chaleur. Elle a été étudiée précédemment (Geisenheimer) (Voir p. 174).

CHLOROIRIDATES D'AMINES

Le tétrachlorure d'iridium se combine aux chlorhydrates de monométhylamine, de diméthylamine et de triméthylamine, et donne des chlorures doubles qui correspondent par leur composition au chloroiridate d'ammonium.

On les obtient en mélangeant des solutions suffisamment concentrées et chaudes de chlorure iridique et du chlorhydrate d'amine; un excès de ce dernier sel favorise la cristallisation, qui s'effectue par le refroidissement des liqueurs. Les cristaux obtenus sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

On a obtenu ainsi les trois chlorures doubles suivants :

CHLOROIRIDATE DE MONOMÉTHYLAMINE : $IrCl^4.2[Az(CH^3)H^3.Cl]$:

Cristaux rouge brun foncé, ayant la forme de petites tables hexagonales uni-axes.

CHLOROIRIDATE DE DIMÉTHYLAMINE : $IrCl^4.2[Az(CH^3)^2H^2.Cl]$:

Cristaux rouge brun, moins foncés que ceux du composé précédent.

La détermination cristallographique du chloroiridate a été effectuée par Friedel (1).

Prismes orthorhombiques :

Faces m et a^2 (2) : allongement parallèle à l'axe du prisme m; facettes g^1, ^{3}.

			Calculés.	Mesurés.
mm	(110)	($1\bar{1}0$)	Fond.	(*) 126°, 9′ (3)
g^3m	(120)	(110)	151°,28′,5	151°,52′
a^2a^2	(102)	($\bar{1}02$)	Fond.	(*) 91°,20′
ma^2	(110)	(102)	128°,33′	128°,36′

Rapport des axes $a : b : c = 0,5979 : 1 : 0,9924$.
Clivage parallèle à m.

CHLOROIRIDATE DE TRIMÉTHYLAMINE : $IrCl\ 2[Az(CH^3)^3H.Cl]$:

Gros octaèdres dérivés du cube, d'un rouge brun peu foncé.

Ces composés sont très solubles dans l'eau. La chaleur les décompose en laissant un résidu d'iridium et de carbone; mais, par le grillage, celui-ci brûle rapidement et laisse un résidu d'iridium pur.

(Vincent, *Bull. Soc. chim.*, [2], t. XLIII, 153.)

(1) Voir la note des pages 168 et 169.
(2) Noté a^1 au mémoire original par suite d'une faute d'impression évidente.
(3) Noté 53°,5′ (supplément = 126°,55′) au mémoire original par suite d'une faute d'impression évidente.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE BROME

Aux deux chlorures d'iridium correspondent deux bromures : le sesquibromure Ir^2Br^6, et le tétrabromure $IrBr^4$.

Le brome ne se combine directement à l'iridium ni à froid ni à chaud ; l'iridium, mélangé de bromure de sodium, est légèrement attaqué au rouge sombre par les vapeurs de brome, avec formation de bromoiridate ; le mélange d'acide azotique et d'acide bromhydrique n'attaque pas non plus l'iridium, même lorsque celui-ci est très divisé, ou lorsqu'on le trouve sous forme de noir d'iridium.

Les diverses combinaisons, simples ou doubles, de l'iridium avec le brome sont obtenues par voie humide : soit par dissolution du bioxyde IrO^2 dans l'acide bromhydrique, soit par double décomposition, en partant du sesquichlorure d'iridium Ir^2Cl^6, ou du chlorure iridique $IrCl^4$.

SESQUIBROMURE D'IRIDIUM

L'hydrate iridique récemment précipité, $IrO^2 + aq$, se dissout dans l'acide bromhydrique concentré ; la dissolution ainsi obtenue renferme du bromure iridique $IrBr^4$; mais celui-ci, lorsqu'on dilue ses dissolutions ou qu'on les évapore à siccité sous l'action de la chaleur, se décompose en perdant du brome et en donnant du sesquibromure d'iridium.

La dissolution précédente, convenablement évaporée, donne naissance à deux combinaisons.

I. — SESQUIBROMURE D'IRIDIUM HYDRATÉ

$Ir^2Br^6,8H^2O$

Ce corps se dépose par le refroidissement de la dissolution dont on vient de parler.

Il se présente sous forme de petits cristaux prismatiques à six pans, d'un vert olive clair. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il se déshydrate complètement à 105°-120°.

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
2Ir.	385,00	38,22	38,30
6Br.	478,56	47,51	46,40
$8H^2O$.	143,68	14,27	15,05
$Ir^2Br^6,8H^2O$.	1007,24	100,00	99,75

II. — BROMHYDRATE DE SESQUIBROMURE D'IRIDIUM HYDRATÉ

$Ir^2Br^6.6HBr,6H^2O$

Les eaux mères de la préparation précédente, exposées dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique, abandonnent de petits cristaux aciculaires, bleu d'acier. C'est un bromhydrate de sesquibromure de potassium.

Ce corps est soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther. Il est déliquescent. Il se décompose quand on le chauffe au-dessus de 120°. Sa dissolution, neutralisée par la potasse ou la soude, donne par évaporation les bromures doubles correspondants.

(Birnbaum, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 161 ; — *Dissertation Göttingen*, 1864, p. 17, 33.)

SESQUIBROMURES DOUBLES

Syn. : *Bromoiridites*

Le sesquibromure d'iridium forme avec les bromures alcalins des bromures doubles ou *bromoiridites.*

BROMOIRIDITE DE POTASSIUM

$Ir^2Br^6.6KBr,6H^2O$

Préparation. — Le bromure iridique est transformé par l'action de l'hydrogène sulfuré en sesquibromure Ir^2Br^6, en opérant comme pour le sesquichlorure. La solution est neutralisée par du carbonate de potassium ; puis on y dissout, à saturation, du bromure de potassium. Le sesquibromure double cristallise à la longue par l'évaporation spontanée de sa dissolution.

Propriétés. — Longues aiguilles prismatiques brillantes à quatre faces, d'un vert olive foncé, assez efflorescentes. Ce corps se déshydrate complètement entre 105°-120° ; il est peu soluble dans l'eau (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
6K.......	234,18	13,90	13,29
2Ir	385,00	22,86	23,39
12Br......	957,12	56,83	56,86
$6H^2O$.....	107,76	6,41	6,46
$Ir^2Br^6.6KBr,6H^2O$.....	1684,06	100,00	100,00

BROMOIRIDITE DE SODIUM

$Ir^2Br^6.6NaBr,24H^2O$

Préparation. — On abandonne à l'évaporation spontanée une liqueur renfermant du sesquibromure d'iridium et du bromure de sodium, ou, plus simplement, en évaporant à chaud et à l'air une dissolution de bromoiridate de sodium qui perd du brome et se transforme en sesquibromure.

Propriétés. — Rhomboèdres d'un vert brun, très efflorescents, fusibles à 150° (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
6Na....	138,00	7,22	7,01
2Ir.....	385,00	20,14	20,59
12Br....	957,12	50,01	49,40
$24H^2O$...	431,04	22,63	22,42
$Ir^2Br^6.6NaBr,24H^2O$...	1911,16	100,00	99,42

BROMOIRIDITE D'AMMONIUM

$Ir^2Br^6.6AzH^4Br,H^2O$

Préparation. — On réduit par l'hydrogène sulfuré la dissolution de bromoiridate d'ammonium, en opérant comme pour le chloroiridite correspondant.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles microscopiques vert olive, peu solubles dans l'eau, décomposables à partir de 100° (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
$6AzH^4$..	108,00	7,35	—
2Ir.....	385,00	26,22	27,20
12Br....	957,12	65,19	—
H^2O...	17,96	1,24	1,17
$Ir^2Br^6.6AzH^4Br,H^2O$...	1468,08	100,00	»

BROMOIRIDITE D'ARGENT

$Ir^2Br^6.6AgBr$

Préparation. — On traite par l'azotate d'argent, employé en excès, une dissolution d'un sesquibromure double alcalin ou d'un bromoiridate alcalin; dans ce dernier cas, il s'effectue un dégagement d'oxygène et une réduction, comme dans le cas du chloroiridite d'argent.

$$2(IrBr^4.2KBr) + 3AzO^3Ag = Ir^2Br^6.6AgBr + 2AzO^3K + AzO^3H + O$$

Propriétés. — Précipité vert, amorphe, insoluble dans l'eau et dans les acides, peu soluble dans l'ammoniaque (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
6Ag.........	645,96	32,49	32,94
2Ir..........	385,00	19,36	19,95
12Br.........	957,12	48,15	47,20
$Ir^2Br^6.6AgBr$..........	1988,08	100,00	100,09

Les précipités que les dissolutions de ces bromures doubles donnent avec les sels de plomb et les sels mercureux (Claus, Birnbaum) ne sont pas des bromures doubles, mais des mélanges formés d'un bromure de plomb ou d'un bromure mercureux, ayant entraîné, dans leur précipitation, une certaine quantité d'iridium; les formules données par l'analyse semblent d'ailleurs douteuses *a priori.*

COMBINAISONS DU SESQUIBROMURE D'IRIDIUM AVEC LE TRIBROMURE DE PHOSPHORE

La série de ces combinaisons est moins riche en composés que la série chlorée correspondante.

I. — BROMURE D'IRIDIUM ET DE PHOSPHORE : $[Ir^2Br^6.6PBr^3]$

Préparation. — On mélange, dans un tube, du bioxyde d'iridium hydraté avec 10 à 15 fois son poids de brome, puis on y ajoute goutte à goutte du tribromure de phosphore en quantité suffisante pour que tout se prenne en masse; on évite ainsi d'employer directement le pentabromure de phosphore, dont le maniement est difficile. On scelle le tube; on chauffe à 150° pendant deux heures; on ouvre le tube pour laisser dégager l'acide bromhydrique; on scelle et on chauffe de nouveau pendant trente-six heures à 275°-200°. Par refroidissement, le liquide se prend en une masse de cristaux. On sépare ceux-

ci du liquide qui les baigne; on les fait cristalliser à deux reprises dans le sulfure de carbone bouillant; puis on les sèche dans un courant d'air sec.

Propriétés. — Cristaux rouge brun, fumant à l'air, décomposables par l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud.

Ce bromure correspond au second chlorure d'iridium et de phosphore ($Ir^2Cl^6.6PCl^3$).

II. — BROMURE D'IRIDIUM ET DE PHOSPHORE : [$Ir^2Br^6.4PBr^3$]

On dissout le bromure précédent dans le tribromure de phosphore, et on chauffe cette dissolution, en vase clos, à 300°.

On obtient, par refroidissement, des cristaux noirs à reflets rouges. Ceux-ci sont difficilement décomposables par l'eau. Ce bromure correspond au troisième chlorure double d'iridium et de phosphore ($Ir^2Cl^6.4PCl^3$).

III. — CHLOROBROMURE D'IRIDIUM ET DE PHOSPHORE

$IrBr^4.2PCl^3$

On chauffe en tube scellé, pendant douze heures, à 275°, un mélange du bromure double $Ir^2Br^6.6PBr^3$, de pentabromure de phosphore, et de trichlorure de phosphore.

On obtient ainsi un corps cristallisé, noir, à reflets verdâtres, que l'on sèche dans un courant d'air sec.

Ce composé dérive en réalité du bromure iridique $IrBr^4$; il rappelle par sa formule le chlorure $IrCl^4.2PCl^3$, qui a été obtenu par l'action de la chaleur sur le chlorure phosphoiridique $Ir^3P^6Cl^{30}$.

(Geisenheimer, *Thèse*, *Faculté des Sciences de Paris* (1891), p. 50, 52, 54.)

TÉTRABROMURE D'IRIDIUM

Syn. : *Bromure iridique*

$IrBr^4$

PRÉPARATION

1° On dissout, dans une solution concentrée d'acide bromhydrique, l'hydrate iridique $IrO^2 + aq$, récemment précipité. Cette dissolution est très altérable, et abandonne le brome, même sous l'influence d'une légère élévation de température. Il faut évaporer à la température ordinaire, dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, et maintenir dans cette dissolution un peu de brome libre, par des additions successives d'acide azotique fumant.

2° On précipite le potassium du bromoiridate de potassium, au moyen de l'acide hydrofluosicilique, comme on l'a vu pour le chlorure iridique; on évapore avec les précautions indiquées ci-dessus (Birnbaum, *loc. cit.*).

PROPRIÉTÉS

Masse d'un bleu foncé, déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par calcination, elle donne l'iridium pur. Il est probable que ce corps n'a pas la composition répondant à la formule $IrBr^4$; ce doit être un bromhydrate de bromure.

BROMOIRIDATES

Le bromure iridique, comme le chlorure iridique, donne des bromures doubles ou bromoiridates.

BROMOIRIDATE DE POTASSIUM

$IrBr^4.2KBr$

PRÉPARATION

Une solution concentrée de chlorure iridique, ou de chloroiridate de sodium, est additionnée d'une solution concentrée de bromure de potassium employé en excès ; on chauffe au bain-marie, puis on abandonne le mélange au refroidissement dans une atmosphère maintenue sèche par de l'acide sulfurique, après avoir eu soin d'ajouter un peu d'acide azotique, pour mettre en liberté du brome qui transforme en bromoiridate le sesquibromure qui s'est formé. Les cristaux qui se déposent sont lavés à l'eau bromée froide, puis traités par une petite quantité d'eau chaude; la dissolution est mise à évaporer avec les précautions indiquées ci-dessus.

PROPRIÉTÉS

Octaèdres réguliers d'un bleu noirâtre, opaques et très brillants; ils sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, en perdant du brome. Evaporé avec de l'eau de chlore ou avec de l'eau régale jusqu' à siccité, il se transforme en chloroiridate (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
2K............	78,06	10,42	10,80
Ir............	192,50	25,70	26,06
6Br...........	478,56	63,88	63,20
$IrBr^4.2KBr$...........	749,12	100,00	100,06

BROMOIRIDATE DE SODIUM

$IrBr^4.2NaBr,nH^2O$

Préparation. — On transforme par addition de brome ou d'acide azotique concentré, le bromoiridite de sodium en bromoiridate; on évapore à la température ordinaire sous une cloche, au-dessus d'acide sulfurique.

On pourrait également évaporer, dans des conditions analogues, le mélange des solutions concentrées de bromure iridique et de bromure de sodium.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles noires, qui deviennent bleu clair par la déshydratation. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très peu stable; il se décompose facilement lorsqu'on le dissout dans l'eau, avec perte de brome et formation de bromoiridite (Birnbanm, *loc. cit.*).

BROMOIRIDATE D'AMMONIUM

$IrBr^4.2AzH^4Br$

Préparation. — On dissout dans une dissolution concentrée et chaude de bromure de sodium, du chloroiridate d'ammonium finement pulvérisé. Le bromoiridate d'ammonium se dépose par le refroidissement.

Propriétés. — Petits octaèdres réguliers, d'un bleu noirâtre, moins solubles dans l'eau que le sel correspondant de potassium (Birnbaum, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Birnbaum
$2AzH^4$........	36,00	5,09	»
Ir...........	192,50	27,26	28,15
6Br..........	478,56	67,65	67,00
$IrBr^4.2AzH^4Br$........	707,06	100,00	»

OXYBROMURE IRIDIQUE

$Ir^3Br^8O^2 = (IrBr^4)^2(IrO^2)$

Préparation. — On chauffe à 300°, en vase clos, pendant vingt-quatre heures, du bioxyde d'iridium hydraté, avec deux ou trois fois son poids de brome. On sépare les cristaux qui se sont formés du liquide qui les baigne, on les lave avec du sulfure de carbone, et on les sèche.

Propriété. — Aiguiles noires, microscopiques, solubles dans l'eau sans décomposition.

	Calculé		Geisenheimer	
3Ir............	577,50	46,29	46,55	46,47
8Br...........	638,08	51,14	»	50,84
2O............	31,92	2,57	»	2,69
$Ir^3Br^8O^2$..........	1247,50	100,00	»	100,00

(Geisenheimer, *Thèse Faculté des Sciences de Paris* (1891), p. 56.)

COMBINAISON DU BROMURE IRIDIQUE AVEC LE TRICHLORURE DE PHOSPHORE

$IrBr^4.2PCl^3$

Ce composé résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur une combinaison que forme le sesquibromure d'iridium avec le tribromure de phosphore. Elle a été étudiée précédemment (Geisenheimer) (Voir p. 187).

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'IODE

L'iridium ne se combine pas directement à l'iode, ni à froid, ni à la température de 100° en vase clos; il est légèrement attaqué lorsqu'on fait passer des vapeurs d'iode sur son mélange avec l'iodure de potassium chauffé à 60°-70°.

On ne connaît, quoique bien imparfaitement encore, que le sesquiiodure et le tétraiodure d'iridium ainsi que leurs chlorures doubles.

D'après Oppler, un sous-iodure, IrI^2, prendrait naissance lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'iodure iridique; mais aucune analyse n'appuie cette hypothèse.

D'après lui, ce même sous-iodure existerait en combinaison avec le chlorure d'ammonium et prendrait naissance, comme produit de réaction secondaire, dans la préparation du sesquiiodure d'iridium et d'ammonium; mais l'analyse centésimale donnée par Oppler ne suffit pas à justifier l'existence de ce corps, qui pourrait bien être une base ammoniacale plus complexe, telle que celles que l'on a découvertes depuis. L'existence de l'iodure irideux n'est donc pas plus probable que celle du chlorure irideux (Oppler, *Inaugur. Dissert. Göttingen*, 1857, pp. 22, 39).

SESQUIIODURE D'IRIDIUM

Ir^2I^6

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'iodoiridate de potassium et de chlorure d'ammonium, la liqueur se décolore, et il se forme un précipité noirâtre : ce serait, d'après Oppler, un mélange d'iode et de sesquiiodure d'iridium qui aurait pris naissance dans la réaction suivante :

$$2(IrI^4.2KI) + 4AzH^4Cl = 4KCl + 4\ AzH^4I + I^2 + Ir^2I^6$$

En enlevant l'iode au moyen de l'alcool, on obtient une poudre verdâtre, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau chaude (Oppler).

Cette explication est peu admissible, car le sesquiiodure d'iridium donne, avec l'iodure d'ammonium, un sesquiiodure double qui est très soluble dans l'eau ; ce sesquiiodure devrait donc se redissoudre, l'iodure d'ammonium se trouvant en excès. D'autre part, la méthode analytique employée par l'auteur et les analyses elles-mêmes laissent à désirer : comme le sesquiiodure existe dans des iodures doubles, son existence n'a pas lieu d'être mise en doute ; seulement un autre mode de préparation est encore à trouver.

SESQUIIODURES DOUBLES

Syn. : *Iodoiridites*

Aux chloroiridites et bromoiridites correspondent des iodures doubles d'iridium ou iodoiridites.

IODOIRIDITE DE POTASSIUM

$Ir^2Ir^6.6KI$

Préparation. — On verse dans une dissolution de sesquichlorure d'iridium une solution concentrée d'iodure de potassium ; il se forme un précipité vert brillant qui se rassemble immédiatement si l'on porte la liqueur à l'ébullition.

Propriétés. — Petits cristaux verts, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, difficilement décomposables par les acides ; la potasse les dissout à chaud et abandonne par refroidissement des aiguilles vertes qui sont l'iodure d'une base ammoniacale (Oppler).

Analyse :

	Calculé		Oppler
6K............	234,18	10,95	»
2Ir............	385,00	18,04	18,00
12I............	1518,48	71,01	70,20
$Ir^2I^6.6KI$............	2137,66	100,00	»

IODOIRIDITE D'AMMONIUM

$Ir^2I^6.6AzH^4I,H^2O$

Préparation. — Lorsqu'on fait réagir l'une sur l'autre des solutions concentrées de chloroiridate d'ammonium et d'iodure de potassium, il s'accomplit plusieurs réactions : d'abord il se précipite un corps qu'Oppler considère comme un iodure irideux ammoniacal ; ensuite les eaux mères, lorsqu'on les évapore, laissent déposer un mélange du corps précédent et de sesquiiodure ; enfin l'iodoiridite d'ammonium cristallise seul.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles microscopiques, brillantes, possédant des teintes variables ; il est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool ; l'eau chaude le décompose complètement en iodure irideux ammoniacal et iode qui se déposent (Oppler).

De l'ensemble de ces réactions, et des chiffres donnés à l'analyse par Oppler, on est porté à croire que le corps ainsi préparé n'est pas, en réalité, l'iodo-iridite d'ammonium.

IODOIRIDITE D'ARGENT

$Ir^2I^6.6AgI$

Ce composé se prépare en faisant réagir l'azotate d'argent employé en excès sur l'iodoiridate de potassium; la réaction qui lui donne naissance est calquée sur celle qui a été donnée pour le sesquibromure et pour le sesquiiodure correspondants; les détails de la préparation sont les mêmes. Le précipité qui se forme tout d'abord est amorphe, vert foncé; au bout de vingt-quatre à trente-six heures, il prend une apparence cristalline, et une couleur brun foncé; il possède alors la composition exigée pour la formule $Ir^2I^6.6AgI$ (Oppler).

TÉTRAIODURE D'IRIDIUM

Syn. : *Iodure iridique*

IrI^4

Préparation. — On fait bouillir pendant quelques instants : soit le mélange des solutions de chloroiridate d'ammonium et d'iodure de potassium (Oppler, *loc. cit.*), soit une dissolution de chlorure iridique additionnée d'acide chlorhydrique avec une solution d'iodure de potassium (Lassaigne, *Journ. de Chim. médicale*, t. II, p. 62).

Propriétés. — Poudre noire, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les dissolutions concentrées des iodures alcalins, difficilement décomposable par les acides. La chaleur le décompose à partir de 100°; à 360°, la décomposition est complète.

IODOIRIDATES

L'iodure iridique, comme le chlorure et le bromure iridiques, forme des iodures doubles ou *iodoiridates*.

IODOIRIDATE DE POTASSIUM

$IrI^4.2KI$

Préparation. — On verse une dissolution de chlorure iridique dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium employée en excès. L'iodure iridique formé se redissout à mesure. Par évaporation spontanée de la dissolution, il se dépose un mélange d'iodoiridate de potassium et d'iodure iridique; on reprend par l'eau; le dernier composé n'étant pas soluble, le premier se dissout seul et cristallise de nouveau par évaporation.

Propriétés. — Octaèdres microscopiques, brun foncé, d'un éclat métallique. Il est très soluble dans l'eau en donnant une dissolution rouge rubis; il est insoluble dans l'alcool. Il supporte une température de 100° sans se décomposer. Les agents réducteurs, les alcalis, l'ammoniaque, agissent sur lui, d'une façon générale quoique avec moins de netteté, comme sur le chloroiridate de potassium (Oppler, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Oppler	
2K	78,06	7,58	»	»
Ir	192,50	18,69	20,00	18,50
6I	759,24	73,73	71,90	73,40
$IrI^4.2KI$	1029,80	100,00	»	»

IODOIRIDATE DE SODIUM

$IrI^4.2NaI$

On le prépare, comme le sel précédent, à l'aide de chlorure iridique et de l'iodure de sodium.

C'est une poudre brun verdâtre, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; la chaleur et les acides le décomposent plus facilement que le sel correspondant de potassium (Oppler, *loc. cit.*).

Analyse :

	Calculé		Oppler
2Na	46,00	4,61	»
Ir	192,50	19,29	19,25
6I	759,24	76,10	74,80
$IrI^4.2NaI$	997,74	100,00	»

IODOIRIDATE D'AMMONIUM

$IrI^4.2AzH^4I$

Préparation. — On fait dissoudre à froid, dans une dissolution concentrée d'iodure d'ammonium, du chloroiridate d'ammonium finement pulvérisé. La dissolution, par évaporation spontanée, abandonne le sel à la longue.

Propriétés. — Cristaux brun foncé, très brillants. Ce corps est peu stable; l'exposition prolongée à l'air, la moindre élévation de température, le décomposent en donnant un dégagement d'iode. Il est soluble dans l'eau froide; mais, lorsqu'on chauffe sa dissolution, il se décompose avec formation d'un précipité d'iodure iridique. Les acides et les alcalis le décomposent avec facilité, en le faisant passer à l'état d'iodoiridite d'ammonium (Oppler, *loc. cit.*).

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE

Le sesquioxyde Ir^2O^6 et le bioxyde IrO^2 ont été seuls isolés. L'existence des sous-oxydes Ir^3O^2 et IrO est douteuse ; l'oxyde IrO^3 n'existe que sous forme de composés salins.

I. — PROTOXYDE D'IRIDIUM

IrO

I. L'iridium réduit en poudre fine, lorsqu'on le chauffe au rouge vif dans un courant d'air, absorbe de l'oxygène ; l'augmentation de poids a pour limite 4,55 % d'oxygène.

Cette valeur se rapproche de celle qui serait exigée pour la formule d'un oxyde intermédiaire ($Ir^2O.IrO$) renfermant 5,11 % d'oxygène.

(Th. Wilm, *Journ. Soc. chim. russe*, 1882, p. 240 ; — *Bull. Soc. chim.*, [2], t. XXXVIII, p. 611.)

La formule Ir^2O exigerait 3,88 % d'oxygène ; la formule IrO exigerait 7,47 %.

Les travaux de H. Sainte-Claire Deville et Debray semblent démontrer que cet oxyde inférieur est un produit de dissociation du sesquioxyde. Ces auteurs ont montré que l'iridium s'oxyde par la calcination à l'air, mais à une température inférieure à 1.000°, car, à une température supérieure, l'oxyde se dissocie.

L'oxyde d'iridium était placé au milieu d'un tube de porcelaine chauffé dans un four à pétrole ; les températures étaient données par un thermomètre à air. Voici les nombres trouvés pour la tension de dissociation de l'oxyde aux diverses températures :

Température	Tension de dissociation en mm.
822°,8	5,0
1003°,3	203,3
1112°,0	710,7
1139°,0	745,0

Au-dessus de 1.139°, la tension dépassant celle de l'atmosphère, l'oxygène se dégage, et il reste de l'iridium métallique, de sorte que le métal ne s'oxyde plus à partir de cette température. Les parties froides du tube sont revêtues d'un enduit d'oxyde. Cette volatilité explique l'observation de Elsner (*Jahresbericht für Chem.*, 1866, p. 36), qui avait constaté que le noir d'iridium, incrusté dans la porcelaine émaillée, se volatilisait partiellement aux températures élevées des fours à porcelaine où l'atmosphère est très oxydante.

(H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXVII, p. 442.)

II. Lorsqu'on chauffe la dissolution d'un chlorure double d'iridium et d'alcali avec un bisulfite alcalin, on obtient, suivant les conditions de l'expérience, différents sels analogues aux platino-sulfites alcalins; ces combinaisons ont été étudiées par Claus d'abord, puis par Seubert. Claus, qui les écrivait dans le style de son époque sous la forme dualistique suivante :

$$IrO.\ SO^2 + 2\ (SO^2K^2O) + IrCl^4.KCl + 12H^2O$$
$$IrO.2SO^2 + 3\ (SO^2K^2O) + 5H^2O$$
$$IrO.2SO^2 + 6KCl$$

avait été amené à admettre l'existence d'un protoxyde d'iridium IrO.

Mais le mode d'établissement des formules actuelles ne nous permet pas d'admettre cette hypothèse dans toute sa rigueur.

Telles sont les deux seules raisons qui pourraient faire admettre l'existence d'un protoxyde d'iridium, IrO; mais, comme nous l'avons dit, ce corps n'a pas été isolé jusqu'à présent.

Les corps obtenus par Berzélius dans l'action de la potasse sur le chlorure $IrCl^2$, et par Claus dans la décomposition des sulfates doubles d'iridium par la chaleur, corps qu'ils considéraient comme des oxydules, ne sont, en réalité, que des mélanges.

SESQUIOXYDE D'IRIDIUM

Le sesquioxyde d'iridium est connu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

I. — SESQUIOXYDE ANHYDRE

Ir^2O^3

PRÉPARATION

On mélange du chloroiridate de potassium, ou du chloroiridate de sodium privé d'eau de cristallisation, avec le double de leur poids de carbonate de potassium ou de sodium; on chauffe ce mélange jusqu'à fusion, dans une

atmosphère de gaz carbonique : il se dégage un mélange d'oxygène et d'acide carbonique.

$$2\,(IrCl^4.2KCl) + 4K^2CO^3 = Ir^2O^3 + 12KCl + 4CO^2 + O.$$

Le produit de la fusion est traité par l'eau bouillante pour enlever les sels alcalins et le précipité est jeté sur un filtre ; comme cet oxyde est légèrement colloïdal, on le lave avec de l'eau chargée de chlorure d'ammonium. On le sèche ensuite, puis on chasse le chlorure d'ammonium en le chauffant légèrement; enfin on le lave avec de l'eau acidulée par l'acide azotique pour enlever des traces d'alcali entraîné dans la décomposition, alcali qu'il retient énergiquement, et on le sèche à l'étuve (Claus, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XXXIX, p. 104).

PROPRIÉTÉS

C'est une poudre noirâtre, amorphe. Il ne se décompose par la chaleur qu'à partir du point de fusion de l'argent. Il est facilement réductible par l'hydrogène à température peu élevée (dès la température ordinaire, d'après Wöhler); d'après Berzélius, il se décomposerait avec explosion quand on le chauffe légèrement en présence des corps organiques. Il est insoluble dans les acides, ainsi que dans le sulfate acide de potassium porté à la température de sa fusion.

II. — SESQUIOXYDE HYDRATÉ

$$Ir^2O^3,5H^2O = Ir^2(OH)^6,2H^2O$$

PRÉPARATION

Dans une solution concentrée de sesquichlorure double $Ir^2Cl^6.6KCl$, ou de sulfate double $Ir^2(SO^4)^3.3(SO^4K^2)$, on verse avec précaution de la potasse en quantité juste suffisante pour rendre la liqueur alcaline au tournesol. Il se forme un précipité vert olive de sesquioxyde hydraté; mais celui-ci s'oxyde avec une grande rapidité, et se transforme plus ou moins complètement en bioxyde IrO^2 hydraté ; il est impossible de recueillir le sesquioxyde et de le laver sur un filtre à l'air sans voir se produire plus ou moins profondément cette altération. Pour l'obtenir, il faut opérer la précipitation dans un flacon complètement rempli, le laver par décantation avec de l'eau distillée bouillie, et opérer les lavages et les transvasements dans un courant d'hydrogène; enfin il faut le dessécher à basse température dans un courant de gaz inerte, azote ou anhydride carbonique.

C'est lui qui se forme transitoirement, comme on le verra plus loin, lorsqu'on prépare le bioxyde d'iridium hydraté en précipitant par la potasse, au contact de l'air, le chlorure iridique $IrCl^4$ ou un chloroiridate.

PROPRIÉTÉS

Il est soluble dans les moindres traces d'un alcali ou d'un acide employés en excès. Sa solution dans les alcalis est verte et précipite par des traces d'acide ; sa solution dans les acides est jaune verdâtre et précipite par des traces d'alcalis. C'est un précipité vert olive tirant sur le jaune, quand il a été précipité par la neutralisation de sa solution alcaline au moyen d'un acide.

Pour éviter l'oxydation dont nous venons de parler, Claus conseille d'ajouter de l'alcool à la liqueur, puis un excès d'alcali, et de faire bouillir, l'oxydation devant se porter sur l'alcool. Cette pratique est détestable, car l'aldéhyde formé réduit le sesquioxyde d'iridium. Le sesquioxyde hydraté noirâtre, ayant pour formule $Ir^2 (OH)^6$, qu'il dit avoir obtenu ainsi, n'est qu'un mélange analogue à ceux que nous avons désignés plus haut (Voir p. 155) sous le nom vague de *noir d'iridium* (Claus, *N. Petresb. Akad. Bull.*, II, p. 173).

Le sesquioxyde d'iridium se comporte donc comme un oxyde indifférent, susceptible de jouer tantôt le rôle d'un alcali, tantôt celui d'un acide.

Les combinaisons avec les alcalis ne sont pas connues : on sait seulement que ce sesquioxyde se redissout dans un excès de potasse ou de soude, et que, lorsqu'on précipite des solutions de sesquichlorure d'iridium par la chaux ou par la baryte, les précipités de sesquioxyde formés retiennent des proportions assez notables de chaux et de baryte, surtout de chaux.

Les combinaisons avec les acides ou sels de sesquioxyde d'iridium ne sont connues qu'en très petit nombre.

BIOXYDE D'IRIDIUM

Le bioxyde d'iridium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

I. — BIOXYDE D'IRIDIUM ANHYDRE

IrO^2

PRÉPARATION

1° On chauffe au rouge vif, à la température maxima que peut donner un brûleur de Bunsen, de l'iridium finement pulvérisé que l'on a placé dans un creuset de platine ouvert et incliné dans la flamme. Le métal noircit et, au bout de dix-huit heures, cesse d'augmenter de poids après avoir absorbé 14,43 % d'oxygène, ce qui correspond à la formule d'un bioxyde (Geisenheimer, *Thèse Faculté des Sciences de Paris* (1891), p. 13).

On a vu précédemment que, dans des conditions à peu près identiques, Th. Wilm n'avait obtenu qu'une absorption de 4,55 %, ce qui correspond à un oxyde intermédiaire $Ir^2O.IrO$.

2° Lorsqu'on chauffe de l'iridium, pendant deux heures environ, avec un

mélange de potasse et d'azotate de potassium en fusion, et que l'on reprend par l'eau la masse refroidie, on obtient : *a*) une dissolution bleue renfermant un iridate basique, sur la formule duquel on n'est pas bien fixé; *b*) une masse cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, que l'on admet être constituée par un iridate acide $[2(IrO^3)K^2O]$ (?).

La matière insoluble est séchée, puis chauffée pendant deux heures au rouge vif avec 15 fois son poids d'un mélange fait à molécules égales de chlorure de potassium et de bromure de potassium : en présence de ce mélange salin neutre, l'iridate se dissocie en alcali libre et en acide iridique; celui-ci, instable à la température de l'opération, se détruit aussitôt, perd le tiers de son oxygène, et se transforme en bioxyde qui cristallise au sein du fondant (Geisenheimer, *Thèse; loc. cit.*, p. 12; — *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 855).

PROPRIÉTÉS

Obtenu par le premier procédé, il est amorphe; par le second procédé, il est cristallisé en fines aiguilles microscopiques très brillantes. Il est insoluble dans l'eau régale et dans tous les dissolvants acides ou alcalins. Il est complètement réductible par l'hydrogène à température élevée.

	Calculé		Trouvé (Geisenheimer)	
Ir	192,50	85,78	86,18	85,68
2O	31,92	14,22	13,79	14,31
IrO^2	224,42	100,00	99,97	99,99

II. — BIOXYDE D'IRIDIUM DIHYDRATÉ

$$IrO^2,2H^2O = Ir(OH)^4$$

PRÉPARATION

1° Il prend naissance quand on fait réagir sur une dissolution de chlorure iridique $IrCl^4$, ou de chloroiridate de sodium, un excès de soude ou de potasse. La réaction ne se passe pas aussi simplement que semblerait devoir l'indiquer la formule :

$$IrCl^4 + 4KOH = IrO^2 + 4KCl + 2H^2O$$

Cette réaction est, en réalité, plus compliquée, et s'effectue en plusieurs phases. Si les solutions sont étendues, il peut arriver que la précipitation n'ait pas lieu immédiatement, que la solution soit ou non à l'abri de l'air. Si les solutions sont concentrées, il y a précipitation immédiate, mais d'une partie seulement de l'iridium sous forme de bioxyde; une partie reste dissoute à la faveur de l'excès d'alcali; la solution exhale l'odeur d'acide hypochloreux, et la précipitation s'effectue lentement; elle est accélérée par l'addition d'eau oxygénée. Il y a donc un partage : une partie se précipite de suite; le reste ne se précipite que

par suite d'une oxydation ultérieure du sesquioxyde, oxydation effectuée sous l'influence de l'acide hypochloreux qui provient de la décomposition d'une partie de chlorure iridique. Les équations suivantes rendent compte de cette série de réactions :

Réaction principale : $IrCl^4 + 4KOH = IrO^2 + 4KCl + 2H^2O$

Réaction secondaire :
$2IrCl^4 + 7KOH = Ir^2O^3 + 7KCl + 3H^2O + ClOH$
$ClOH + KOH = H^2O + KCl + O$
$Ir^2O^3 + O = 2IrO^2$

Réaction finale : $3IrCl^4 + 12KOH = 3IrO^2 + 12KCl + 6H^2O$

C'est pourquoi on prescrit, dans cette préparation, de faire bouillir les liqueurs au contact de l'air, afin d'accélérer la précipitation du bioxyde. On a vu plus haut combien étaient oxydables les solutions de sesquioxyde d'iridium dans les alcalis ; on peut mettre cette oxydabilité en évidence en y versant de l'eau oxygénée ; la précipitation de l'iridium sous forme de bioxyde est immédiate et complète (Leidié).

Le bioxyde ainsi obtenu est lavé par décantation, car il est colloïdal au moment où la solution qui le baigne cesse de contenir des sels. On le sèche dans l'air sec. Il retient toujours de 3 à 4 % d'alcali, qu'on ne peut lui enlever par des lavages à l'eau.

2° Lorsqu'on précipite par un alcali la dissolution du sulfate double d'iridium et de potassium, la même oxydation a lieu que dans le cas précédent ; mais ici c'est l'oxygène de l'air qui intervient (Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI, p. 1336, 1406, 1551) ;

3° On fait bouillir à plusieurs reprises, et plusieurs heures chaque fois, le sel que nous avons désigné plus haut sous le nom d'iridate de potassium, et auquel nous avons attribué la formule $2(IrO^3)K^2O$, avec une dissolution de chlorure d'ammonium à 30 %. Il se dégage de l'ammoniaque ; les cristaux se détruisent peu à peu ; on jette le précipité sur un filtre, on le lave et on le sèche (Geisenheimer, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 856 ; — *Thèse Faculté des Sciences, Paris* (1891), p. 14) ;

4° Il est plus rapide d'employer la solution bleue que l'on obtient en lessivant par l'eau le produit brut qui résulte de l'attaque de l'iridium par le mélange de potasse et d'azotate de potassium, liqueur que nous avons supposé tenir en dissolution un iridate basique de potassium $IrO^3.4K^2O + n(KOH)$. On l'additionne de chlorure d'ammonium en excès ; on voit la précipitation commencer à froid, et s'effectuer immédiatement lorsqu'on chauffe (Geisenheimer, *Thèse, loc. cit.*, p. 14) ;

5° On maintient en fusion, pendant deux ou trois heures, dans un creuset d'or ou d'argent, 3 grammes d'iridium finement pulvérisé avec 10 grammes d'hydrate de sodium déshydraté et 3 grammes d'azotate de sodium. La masse refroidie est traitée par l'eau ; il s'est très probablement formé un iridate de sodium analogue à celui de potassium, car on en distingue les cristaux ; mais cet iridate est très instable, car il se décompose immédiatement au contact de l'eau avec dégagement d'oxygène et précipitation de bioxyde d'iridium hydraté ;

celui-ci est jeté sur un filtre, lavé à l'eau chargée de chlorure d'ammonium, puis à l'eau distillée, enfin séché à 100° (Geisenheimer, *Thèse*, *loc. cit.*, p. 14).

PROPRIÉTÉS

C'est une poudre d'un bleu indigo foncé. Il jouit de propriétés qui semblent varier avec le mode de préparation que l'on a employé. Il serait insoluble dans les acides sulfurique et azotique étendus, d'après Claus; soluble au contraire, dans l'acide sulfurique étendu, d'après Lecoq de Boisbaudran; soluble dans les acides étendus et même dans l'acide acétique, d'après Geisenheimer. Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout à froid : la liqueur est bleu foncé ; lorsqu'on le dissout à chaud, la liqueur, du vert, passe au bleu (par une composition de couleurs), puis au brun foncé ; elle contient alors du chlorure iridique. Il est attaquable par les chlorures de phosphore, tandis que le bioxyde anhydre ne l'est pas.

III. — BIOXYDE D'IRIDIUM MONOHYDRATÉ

$IrO^2,H^2O = IrO(OH)^2$

Le bioxyde d'iridium monohydraté $IrO^2,H^2O = IrO(OH)^2$, bien qu'il n'ait pas été isolé, se comporte comme un corps à fonction acide, dans des sels qui ont été étudiés par Leidié et Joly, et qui sont des dérivés d'un acide hexa-irideux condensé : $6[IrO(OH)^2] - 5H^2O = [(IrO^2)^6H^2O]$. (Voir pp. 213, 214).

ACIDE IRIDIQUE

IrO^3

Lorsqu'on maintient pendant plusieurs heures, dans un mélange de potasse et d'azotate de potassium chauffés au rouge sombre, de l'iridium en poudre fine, on obtient, quand l'azotate de potassium est en grand excès, une masse bleu noir foncé. Lorsqu'on traite celle-ci par l'eau, on obtient : 1° un résidu insoluble que l'on a considéré comme un iridate acide de potassium $(IrO^3)2K^2O$; 2° une liqueur bleu indigo foncé, que l'on admet contenir en dissolution un iridate basique $IrO^3.4K^2O$ (Voir p. 199).

L'acide iridique IrO^3 n'a jamais été isolé de ces combinaisons.

SELS D'IRIDIUM

I. — SELS DÉRIVÉS D'UN PROTOXYDE D'IRIDIUM

L'existence du protoxyde d'iridium a été contestée ; on a vu plus haut sur quelles preuves on s'appuyait pour l'admettre. Une de ces preuves est la composition des sulfites de protoxyde étudiés par Claus, puis par Seubert. Dans ces sulfites, l'iridium se comporte comme un élément divalent, à la manière du platine dans les platosulfites.

SULFITES IRIDEUX DOUBLES

Le sulfite irideux neutre $Ir''(SO^3)$, pas plus que le sulfite irideux acide $Ir''(SO^3H)^2$, comparables respectivement aux sulfites neutres $M^2(SO^3)$ ou aux sulfites acides, $M''(SO^3H)^2$, n'ont été obtenus jusqu'à présent. On ne connaît que les sels doubles qu'ils forment avec les sulfites alcalins.

Les sels doubles neutres peuvent être considérés :

Soit comme la combinaison d'un sulfite irideux neutre avec un sulfite alcalin neutre,

$$Ir''SO^3 + 3\,(M^2SO^3)$$

Soit comme la combinaison d'un iridosulfite alcalin (dérivé d'un acide iridosulfureux) avec un sulfite alcalin :

Acide iridosulfureux : $Ir''(SO^3H)^2$

Sel double : $Ir''(SO^3K)^2 + 2(M^2SO^3)$;

cette manière de voir les rapproche des composés correspondants du platine acide platosulfureux et platosulfites.

Les sels doubles acides peuvent de même être envisagés :

Soit comme la combinaison d'un sulfite irideux acide avec un sulfite alcalin neutre :

$$Ir''(SO^3H)^2 + 3(K^2SO^3)$$

Soit comme la combinaison d'un iridosulfite alcalin (dérivé de l'acide iridosulfureux) avec un sulfite alcalin acide :

$$Ir''(SO^3K)^2 + 2(KHSO^3) + (K^2SO^3).$$

SULFITE IRIDEUX NEUTRE ET SULFITE DE SODIUM

$$\left\{ \begin{array}{l} Ir''SO^3.3(Na^2SO^3),10H^2O \\ Ir''(NaSO^3)^2.2(Na^2SO^3),10H^2O \end{array} \right.$$

Préparation. — On additionne une dissolution de chlorure iridique, ou de sesquichlorure d'iridium, d'un grand excès de sulfite acide de sodium ; la liqueur se décolore, puis, lorsqu'on la chauffe, elle donne, par suite d'une série de réactions assez compliquées et peu connues, divers produits, savoir :

1° Un précipité blanchâtre, amorphe, qui se forme immédiatement, mais sur la composition duquel on n'est pas fixé, et des écailles nacrées, jaune clair, qui se déposent par refroidissement. Ces dernières peuvent être séparées par lévigation, c'est le sulfite irideux double, neutre, qui correspond au sulfite platino-sodique de Litton et Schnedermann ;

2° Par évaporation des eaux mères, on obtient d'autres cristaux qui constituent un sulfite acide ; celui-ci cristallise, suivant les conditions, avec des quantités d'eau variables qui lui donnent des aspects différents (*Voir plus bas*).

Propriétés. — Écailles nacrées, d'un jaune clair, presque insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante.

Les acides minéraux dilués le décomposent avec dégagement d'anhydride sulfureux, et formation d'un sel d'iridium dont les alcalis et les carbonates alcalins précipitent soit du sesquioxyde d'iridium, soit du bioxyde d'iridium, suivant la nature du sel (Seubert, *Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1761).

SULFITE IRIDEUX ACIDE ET SULFITE DE SODIUM

$$\left\{ \begin{array}{l} Ir''(SO^3H)^2.3(Na^2SO^3) + aq \\ Ir''(NaSO^3)^2.2(NaHSO^3).(Na^2SO^3) + aq \end{array} \right.$$

Préparation. — Les eaux mères d'où le sel neutre précédent s'est précipité, laissent, par évaporation, déposer un sel acide qui, suivant les conditions de concentration ou de température, cristallise avec des quantités d'eau variables,

(*a*) Par évaporation à chaud, on obtient le sel :

$$Ir''(SO^3H)^2.3(Na^2SO^3) + 4H^2O.$$

(*b*) Par évaporation spontanée à froid, on obtient un autre hydrate :

$$Ir''(SO^3H)^2.3(Na^2SO^3) + 10H^2O.$$

Propriétés. — Le sel (*a*) cristallise en aiguilles larges, aplaties, blanchâtres.

Le sel (*b*) cristallise en fines aiguilles brillantes groupées en étoiles (Seubert, *loc. cit.*).

On a vu plus haut qu'il se formait un précipité blanc dans la réaction d'un sulfite acide sur un chlorure d'iridium. Claus, qui est le premier à avoir étudié cette réaction, donne au précipité obtenu à l'aide du sulfite acide de potassium la formule suivante, à laquelle nous laissons la forme dualistique :

$$IrO(SO^2)^2.3K^2SO^3 \quad \text{ou} \quad IrO.3K^2O.5SO^2$$

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu en donnant lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux, et la liqueur donne, par évaporation, des cristaux prismatiques qui auraient pour formule :

$$IrO(SO^2)^2.6KCl.$$

Claus a obtenu ces dérivés d'eaux mères provenant de la préparation des sulfites de sesquioxyde d'iridium. Ces formules sont peu admissibles, et le mode d'obtention de ces sels permet de supposer que ce ne sont pas des combinaisons définies, mais des mélanges (Claus, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XLII, p. 359).

Dans l'action des sulfites acides sur les dissolutions des chloroiridites ou des chloroiridates, il se produit une coloration passagère rouge. Pour obtenir ce produit, qui semble être peu stable dans ces conditions, Seubert a fait réagir l'acide sulfureux sur la solution du chloroiridate d'ammonium en chauffant vers 70°. Il se produit d'abord du chloroiridite d'ammonium qui se dépose, pendant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Les eaux mères étant refroidies brusquement fournissent des cristaux d'un rouge orangé, brillants, très solubles dans l'eau; pour les purifier, on additionne leur solution aqueuse d'alcool absolu; il se précipite une huile rouge, très dense, qui se prend en une masse rouge brique.

Ces cristaux ont une réaction acide. Ils ont pour composition :

$$IrCl^2.SO^3H^2.4AzH^4Cl.$$

Ils représentent un corps à fonction acide, susceptible de chasser l'acide carbonique des carbonates, et de se combiner aux alcalis pour former des sels.

Le sel de potassium (*a*) et le sel d'ammonium (*b*) ont pour formules respectives :

(*a*) $IrCl^2.SO^3K^2.4AzH^4Cl$

(*b*) $IrCl^2.SO^3(AzH^4)^2.4AzH^4Cl$.

(Seubert, *loc. cit.*).

La constitution de ces sulfites ammoniés ne nous est pas davantage connue.

II. — SELS DÉRIVÉS DU SESQUIOXYDE D'IRIDIUM

1° SULFITES SIMPLES

SESQUISULFITE D'IRIDIUM

$$Ir^2(SO^3)^3,6H^2O = \left[(SO^3)'' = Ir - Ir = (SO^3)''\right] \text{ avec } (SO^3)'' \text{ lié aux deux Ir}$$

Préparation. — L'oxyde bleu d'iridium hydraté, après avoir été lavé aux acides étendus pour enlever les traces d'alcali qu'il retient, est mis en suspension dans l'eau et soumis à un courant prolongé d'acide sulfureux ; il se transforme d'abord en sesquioxyde, puis celui-ci se dissout en partie. La solution verdâtre, séparée du précipité vert olive qui reste indissous, laisse déposer peu à peu, à mesure qu'elle perd son excès d'acide sulfureux, un précipité jaune clair d'aspect cristallin ; celui-ci est lavé à l'eau, et séché dans une atmosphère renfermant une substance déshydratante.

Propriétés. — Précipité cristallin, jaune clair, peu soluble dans l'eau. Il est facilement décomposé par ébullition avec les acides ou les alcalis en donnant : dans le premier cas un dégagement d'acide sulfureux avec formation d'un sel soluble d'iridium, dans le second cas du sesquioxyde d'iridium qui se transforme en bioxyde bleu. Il perd toute son eau d'hydratation à 160°-180° ; chauffé plus haut, il se décompose en donnant de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique ainsi que du sesquioxyde d'iridium (Birnbaum, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVI, p. 177-179).

2° SULFITES DOUBLES

Ces sulfites ont pour formule générale : $Ir^2(SO^3)^3.3(M'^2SO^3) + aq$. Birnbaum, qui les a étudiés, les considère comme des sulfites doubles formés par l'union

du sesquisulfite d'iridium avec 3 molécules d'un sulfite neutre de potassium, de sodium, ou d'ammonium :

$$Ir^2(SO^3)^3 + 3(M'^2SO^3),$$

Mais on peut aussi les considérer comme les sels de potassium, de sodium, ou d'ammonium, d'un acide iridosulfureux.

Acide iridosulfureux....	$[(SO^3H)' \equiv Ir - Ir \equiv (SO^3H)^3]$
Sel neutre.............	$[(SO^3M)' \equiv Ir - Ir \equiv (SO^3M')^3]$

SESQUISULFITE D'IRIDIUM ET DE POTASSIUM

$$\left\{ \begin{array}{l} Ir^2(SO)^3.3K^2SO^3,\ 6H^2O \\ [(SO^3K)^3 \equiv Ir - Ir \equiv (SO^3K)^3] + 6H^2O \end{array} \right.$$

Préparation. — On ajoute à la dissolution qui renferme le sesquisulfite d'iridium la quantité de carbonate de potassium strictement nécessaire pour qu'elle se trouble légèrement; au bout de quelque temps il se forme un précipité cristallin, jaune brun, qu'on lave à l'eau froide.

Propriétés. — Poudre d'apparence cristalline, jaune brun clair, insoluble dans l'eau.
(Birnbaum, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t., CXXXVI, p. 177-183.)

SESQUISULFITE D'IRIDIUM ET DE SODIUM

$$\left\{ \begin{array}{l} Ir^2(SO^3)^3.3(Na^2SO^3),8H^2O \\ [(SO^3Na)^3 \equiv Ir - Ir \equiv (SO^3Na)^3] + 8H^2O \end{array} \right.$$

Préparation. — On le prépare, comme le sel de potassium correspondant, au moyen du carbonate de sodium.

Propriétés. — C'est une poudre cristalline, jaune clair, peu soluble dans l'eau (Birnbaum, *loc. cit.*).

Lorsqu'on chauffe ce sel avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfureux cesse d'être apparent, on obtient divers composés dont la solution est rouge.

Celle-ci étant exactement neutralisée par l'ammoniaque aqueuse, on obtient une masse cristalline que Birnbaum suppose, d'après l'aspect qu'il présente, être identique avec les cristaux de sulfite irideux ammonié obtenus par Seubert, en traitant le chloroiridate d'ammonium par l'acide sulfureux (Voir p. 204).

Lorsqu'on la sature de gaz ammoniac, elle devient jaune et laisse déposer

un précipité cristallin jaunâtre. Celui-ci étant recueilli, redissous dans l'eau, et exposé dans le vide sec, cristallise en rhomboèdres incolores, brillants, aigus (angles de 66° 30′ et 113° 30′). Ces rhomboèdres sont inaltérables à l'air, efflorescents dans le vide sec ; leur composition est exprimée par la formule :

$$[Ir^2Na^3(SO^3)^6(AzH^3)^9],\ 10H^2O$$

qui montre que le sulfite primitif n'a perdu que la moitié de l'acide sulfureux qu'il renfermait.

Birnbaum le dérive du sesquisulfite d'iridium.

$$SO^3 = Ir - Ir = SO^3 \quad (\text{les deux } Ir \text{ liés à } SO^3)$$

et lui donne la formule de constitution suivante :

$$\left[\begin{array}{l}(AzH^3)^3.Ir = SO^3 \\ \quad\quad\quad\quad\; > SO^3 \\ (AzH^3)^3.Ir = SO^3\end{array}\right].[SO^3.Na.(AzH^4)],\ 10H^2O.$$

(Birnbaum, *Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1544).

SESQUISULFITE D'IRIDIUM ET D'AMMONIUM

$$\left\{\begin{array}{l}Ir^2(SO^3)^3.3[(AzH^4)^2SO^3),\ 3H^2O] \\ [(AzH^4.SO^3)^3 \equiv Ir - Ir \equiv (AzH^4.SO^3)]^3,\ 3H^2O.\end{array}\right.$$

On le prépare comme les sels de potassium et de sodium correspondants, dont il possède l'aspect et les propriétés (Birnbaum, *loc. cit.*).

3° SULFITES DOUBLES ET CHLORURES ALCALINS

Ces sels ont été étudiés par Claus. Il les considérait comme des sels doubles formés par l'union d'un chlorure alcalin, ou d'un sulfite alcalin, ou des deux sortes de sels, avec du sulfite sesquiirideux dans la molécule duquel deux atomes de chlore $(Cl')^2$ remplaceraient un groupement divalent $(SO^3)''$.

Sesquisulfite irideux.	$Ir^2(SO^3)^3$
Sulfites irideux doubles.......	$Ir^2(SO^3)^3 + (M'^2SO^3)^n$
Chlorosulfite irideux.........	$Ir^2(SO^3)^2Cl^2$
Chlorosulfites irideux doubles.	$Ir^2(SO^3)^2Cl^2 + (M^2SO^3)^n + (MCl)^m$

Mais on peut aussi en faire les sels d'un acide iridochlorosulfureux dans lesquels 1 ou 2 groupements divalents $(SO^3)''$ seraient remplacés par 2 ou 4 atomes

de chlore ; ces sels pouvant former avec M^2SO^3, avec MCl, ou avec M^2SO^3 et MCl, des combinaisons moléculaires.

Acide iridosulfureux....... $[(SO^3H)^3 \equiv Ir - Ir \equiv (SO^3H)^3]$

Acides iridochlorosulfureux

(*a*)

$$\begin{array}{ccccc} (SO^3H)^2 = & Ir & - & Ir & = (SO^3H)^2 \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}$$

(*b*)

$$\begin{array}{ccccc} & Cl & & Cl & \\ & | & & | & \\ (SO^3H) - & Ir & - & Ir & - (SO^3H) \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}$$

Sel de l'acide (*a*)..........

$$\left[\begin{array}{ccccc} (SO^3K)^2 = & Ir & - & Ir & = (SO^3K)^2 \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}\right] . 2(K^2SO^3)$$

Sel de l'acide (*b*)..........

$$\left[\begin{array}{ccccc} & Cl & & Cl & \\ & | & & | & \\ (SO^3K) - & Ir & - & Ir & - (SO^3K) \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}\right] . 6KCl, 4H^2O$$

(Claus, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XLII, p. 358.)

I. — CHLOROSULFITE DE POTASSIUM

$$Ir^2(SO^3)^2Cl^2 . 4(K^2SO^3) = \left[\begin{array}{ccccc} (SO^3K)^2 = & Ir & - & Ir & = (SO^3K)^2 \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}\right] . 2(K^2SO^3)$$

On l'obtient de la façon suivante : on évapore les eaux mères du sel (III) à consistance sirupeuse, il se dépose un peu de sulfite double sesquiiridosodique ; on sépare celui-ci et on verse le liquide sirupeux dans une grande quantité d'eau. Le sulfite (I) se précipite ; on le sèche à basse température.

C'est une poudre jaune que l'eau bouillante décompose. Claus avoue même qu'il est difficile de l'obtenir pur (Claus, *loc. cit.*).

II — CHLOROSULFITE DE POTASSIUM ET CHLORURE DE POTASSIUM

$$Ir^2(SO^3)^2Cl^2 . 8\,KCl, 4H^2O = \left[\begin{array}{ccccc} & Cl & & Cl & \\ & | & & | & \\ (SO^3K) - & Ir & - & Ir & - (SO^3K) \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array}\right] . 6KCl, 4H^2O$$

Le sulfite (III) est dissous dans l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide

sulfureux ; la liqueur se colore en rouge et laisse déposer par évaporation le sel (II).

La potasse le décompose difficilement ; l'eau régale le transforme facilement en chloroiridate de potassium (Claus, *loc. cit.*).

III. — CHLOROSULFITE DE POTASSIUM, CHLORURE DE POTASSIUM ET SULFITE DE POTASSIUM

$$Ir^2(SO^3)^2Cl^2.2(K^2SO^3).4KCl, 12H^2O = \left[(SO^3K) = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{Ir}} - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{Ir}} = (SO^3K) \right] + \left\{ \begin{array}{l} 2(K^2SO^3) \\ 2KCl \\ 12H^2O \end{array} \right.$$

Préparation. — On dissout 2 parties de chloroiridite de potassium dans 24 parties d'eau ; d'autre part, on dissout dans une faible quantité d'eau 1 partie de carbonate de potassium que l'on transforme en sulfite acide en y faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfureux ; on mélange les deux dissolutions et on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit passée du vert au rouge. Par refroidissement, le sel (III) cristallise, en même temps qu'il se dépose un peu de sulfite double sesquiiridosodique ; ces deux corps peuvent être séparés par lévigation ; on lave les cristaux avec une petite quantité d'eau froide et on les essore.

Propriétés. — Prismes hexagonaux, de couleur de chaire. Ils ne perdent toute leur eau de cristallisation qu'à 180°. Ils sont décomposables partiellement par l'eau chaude, complètement et facilement par les alcalis (Claus, *loc. cit.*, p. 354).

Claus est revenu plus tard sur cette formule et en a adopté une autre qui en ferait un sel de protoxyde, sans en donner d'ailleurs les raisons (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 135).

SESQUISULFATE D'IRIDIUM

Le sulfate d'iridium prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide azotique le sesquisulfure d'iridium ; on obtient ainsi une liqueur brun foncé d'où le sulfate $Ir^2(SO^4)^3$ n'a jamais été isolé à l'état de pureté (Berzélius).

SESQUISULFATE D'IRIDIUM ET DE POTASSIUM

$Ir^2(SO^4)^3.3(K^2SO^4)$.

On le prépare en chauffant une combinaison iridique, un chlorure double d'iridium et de potassium de préférence, avec du sulfate acide de potassium, à la température de fusion de ce sel, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des fumées blanches.

La masse refroidie est traitée par de l'eau chargée de sulfate neutre de potassium; le sel double reste insoluble; on le fait cristalliser en le dissolvant dans l'eau chaude qui l'abandonne par refroidissement.

Il se présente sous forme de grains verts transparents ayant l'aspect de prismes; il est presque complètement insoluble dans une solution saturée de sulfate neutre de potassium (Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI, p. 1336, 1406, 1556).

AZOTITE D'IRIDIUM

On ne connaît qu'imparfaitement l'azotite d'iridium.

On a, au contraire, préparé un assez grand nombre d'azotites doubles formés par cet azotite avec les azotites alcalins. L'étude de ces combinaisons est due à Lang et à Gibbs. Elle présente un certain nombre de points obscurs, car tout d'abord ces auteurs ont reconnu que les azotites doubles étaient toujours combinés à une certaine proportion de chlorure alcalin; puis, ultérieurement, Gibbs les représenta par des formules plus simples, qui offrent, avec les formules des azotites doubles du rhodium, un parallélisme presque complet.

I. — AZOTITES DOUBLES D'IRIDIUM

Dans une correspondance datée de Cambridge du 10 février 1871 (*Deut. chem. Gesell*,, t. IV, p. 280), Wolcott Gibbs a fait connaître les formules et les principales propriétés de toute une série d'azotites doubles formés par l'iridium.

Il les prépare en faisant réagir sur une dissolution de sesquichlorure d'iridium hydraté, ou d'un chloroiridite, l'azotite correspondant à la combinaison cherchée. On peut aussi les préparer par double décomposition (*Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XCI, p. 171).

Voici la liste de ces combinaisons :

AZOTITE D'IRIDIUM :

$Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2H)$.

Prismes d'un jaune blanchâtre, très solubles dans l'eau.

AZOTITE D'IRIDIUM ET DE POTASSIUM :

$Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2K),2H^2O$.

Prismes d'un jaune verdâtre, assez solubles dans l'eau.

Soumis à l'action de la chaleur en vase clos, à 450°, il donne naissance à l'hexairidite de potassium, et au rouge naissant, au dodécairidite de potassium (Joly et Leidié, Voir p. 214)

AZOTITE D'IRIDIUM ET DE SODIUM :

$Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2Na),2H^2O.$

Cristaux semblables à ceux du sel de potassium.

AZOTITE D'IRIDIUM ET DE SODIUM CHLORE :

$Ir^2Cl^2(AzO^2)^4.4(AzO^2Na),2H^2O.$

Poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

AZOTITE D'IRIDIUM ET DE MERCURE :

$Ir^2(AzO^2)^6.3[(AzO^2)^2Hg].$

Poudre d'un blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau.

AZOTITES D'IRIDIUM ET DE LUTÉOCOBALTIAQUE :

$Ir^2(AzO^2)^6[Co^2.10AzH^3(AzO^2)^6]$ et $Ir^2(AzO^2)^6[Co^2.12AzH^3(AzO^2)^6].$

Poudres jaunâtres, cristallines, insolubles dans l'eau.

(W. Gibbs, *Deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 280-281.)

AZOTITE D'IRIDIUM ET D'ARGENT :

$Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2Ag).$

On fait bouillir la combinaison d'azotite d'iridium et de baryum avec le sesquichlorure d'iridium (*Voir plus bas*), en présence d'une solution d'azotate d'argent. Il se forme d'abord un précipité de chlorure d'argent; on filtre la solution bouillante, et, par refroidissement, l'azotite d'iridium et d'argent cristallise. Ce sont de petites aiguilles blanches, presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante (Lang, *K. Sv. Vet. Akad. Hand.*, N. F. 7, n°s 7, 9).

II. — AZOTITES DOUBLES ET CHLORURES DOUBLES D'IRIDIUM

Ces composés complexes représentent des combinaisons formées par l'union d'un chloroiridite alcalin, avec un azotite double de l'iridium et du même métal acalin. On les prépare, d'une façon générale, en faisant réagir la solution d'un azotite alcalin sur la solution chaude d'un chloroiridate alcalin.

AZOTITE ET CHLORURE DOUBLES D'IRIDIUM ET DE POTASSIUM :

$Ir^2Cl^6.6KCl,3[Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2K)].$

On le prépare, comme le sel de sodium correspondant, avec l'azotite de potassium et le chloroiridate de potassium.

Poudre cristalline jaunâtre d'après Lang, blanche d'après Gibbs, très peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide (Lang; Gibbs).

AZOTITE ET CHLORURE DOUBLES D'IRIDIUM ET DE SODIUM :

$Ir^2Cl^6.6NaCl,3[Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2Na)]$.

Préparation. — On ajoute peu à peu de l'azotite de sodium à une solution peu concentrée de chloroiridate de sodium; la liqueur se décolore petit à petit; le chloroiridate se transformant d'abord en sesquichlorure double verdâtre, puis en azotite double. En même temps il se fait un dégagement gazeux abondant.

Au bout de quelques instants d'ébullition, il se dépose un précipité blanc qui augmente avec le refroidissement de la liqueur ; celle-ci, à la fin de la réaction, doit renfermer un excès d'azotite alcalin.

Propriétés. — Poudre blanche formée de cristaux microscopiques, peu solubles dans l'eau chaude, presque insolubles dans l'eau froide, surtout quand elle renferme beaucoup d'azotite de sodium (Lang).

AZOTITE ET CHLORURE DOUBLES D'IRIDIUM ET DE BARYUM :

$Ir^2Cl^6.3BaCl^2,3[Ir^2(AzO^2)^6.3(BaAzO^2)^2]$.

On le prépare comme le sel de sodium correspondant, avec l'azotite de baryum et la solution de chloroiridate de baryum (solution du produit que l'on obtient en chauffant dans un courant de chlore un mélange d'iridium et de chlorure de baryum).

C'est une poudre blanche, cristalline, légèrement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante (Lang).

(Lang, *K. Sv. Vet. Akad. Hand.*, N F. 5, n°s 7, 8, 9) ;
(W. Gibbs, *Sillim. Americ. Journ.*, [2], t. XXIX, t. 427; t. XXXI, p. 63-71 ; p. 130-148 ; t. XXXIV, p. 341 ; t. XXXVII, p. 57; *Journ. für. prackt. Chem.*, [1], t. LXXXIV, p. 65 ; t. XCI, p. 171 ; t. CIV, p. 10).

Tous ces azotites doubles, ainsi que leurs combinaisons avec les sesquichlorures doubles, sont très stables; ils sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique, même concentré et chaud ; l'eau régale les décompose à chaud assez facilement et donne naissance au chloroiridate correspondant.

III. — SELS DÉRIVÉS DU BIOXYDE D'IRIDIUM

Au bioxyde d'iridium IrO^2 peuvent correspondre théoriquement plusieurs hydrates : comme $IrO^2,H^2O = IrO(OH)^2$, et $IrO^2,2H^2O = Ir(OH)^4$, qui fonctionneraient comme des acides. On ne connaît point de sels dérivés du second. Quant à ceux qui dérivent du premier on connaît : 1° un iridite de plomb obtenu par

H. Sainte-Claire Deville et H. Debray dans la coupellation d'un aliage d'iridium et de plomb ; 2° une série d'iridites condensés, analogues aux polyborates, qui ont été obtenus par Joly et Leidié dans la décomposition ignée des azotites d'iridium.

IRIDITE DE PLOMB

$IrO^2 PbO$

Préparation. — On mélange ensemble 5 parties d'iridium, 100 parties de litharge et 2 parties de charbon ; on chauffe jusqu'à fusion, et on obtient ainsi un culot de plomb qu'on soumet à la coupellation au rouge blanc. Il reste une poudre cristalline, brillante, qu'on lave à l'acide acétique concentré pour enlever les dernières traces d'oxyde de plomb.

Propriétés. — Chauffée dans l'hydrogène, cette matière entre en incandescence; il se forme de l'eau et un résidu métallique d'iridium et de plomb dont ce dernier métal peut être séparé par des traitements à l'acide azotique. Avant d'avoir été ainsi réduite, elle est inattaquable par l'acide azotique concentré. Chauffée dans la flamme du chalumeau oxyhydrique. elle se décompose en oxyde de plomb qui se volatilise, et en iridium métallique qui entre en fusion.

Si l'on suppose que le plomb y est à l'état de protoxyde, le dosage direct de l'iridium et du plomb d'une part, et le dosage de l'oxygène par différence d'autre part, conduisent à la formule : $IrO^2.PbO$ (H. Sainte-Claire Deville et H. Debray, *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LXI, p. 82).

	Calculé.		Deville et Debray
PbO................	222,36	51,61	49,00
IrO^2................	208,46	48,39	50,03
IrO^2PbO................	430,82	100,00	99,03

IRIDITES DE POTASSIUM

Ces iridites ressemblent par leur constitution aux rhodites alcalins.

Si l'on admet que le bioxyde d'iridium monohydraté :

$$IrO^2,H^2O = [O = Ir = (OH)^2]$$

soit susceptible de s'unir à lui-même avec élimination d'eau, par une sorte d'éthérification interne, à la manière des acides polyboriques, on pourra prévoir l'existence d'un certain nombre d'acides *polyiridiques* formés par l'union de 2, 3, 4... 12 molécules d'hydrate iridiques IrO^2,H^2O, avec élimination de 1, 2, 3... 11 molécules d'eau suivant la formule générale :

$$m\,[IrO^2\,(H^2O)] - (m - 1)\,H^2O = [(IrO^2)^m H^2O]$$

Ces acides n'ont pas été isolés, mais on connait, parmi les sels alcalins de l'acide hexairideux et ceux de l'acide dodécairideux, l'hexairidite de potassium et le dodécairidite de potassium, qui prennent naissance quand on décompose par

la chaleur l'azotite d'iridium et de potassium. Les formules de ces iridites établissent nettement la fonction acide du bioxyde d'iridium hydraté :

$$IrO^2,H^2O = [IrO.(OH)^2].$$

I. — HEXAIRIDITE DE POTASSIUM

$[6(IrO^2).K^2O]$

Préparation. — L'azotite d'iridium et de potassium $Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2K)$ est placé dans un appareil susceptible d'être chauffé à 440° par une étuve à vapeur de soufre et relié à une trompe à gaz. La décomposition commence à 360°, et, à 440°, elle s'effectue avec rapidité. Pour éviter les réactions secondaires dues à la présence de l'air, on a soin de faire le vide avant de chauffer, et d'extraire les gaz à mesure de leur production. Il se dégage ainsi un mélange gazeux renfermant de 96 à 97 $^0/_0$ de bioxyde d'azote et 3 à 4 $^0/_0$ d'azote. Il reste un résidu fixe constitué par un mélange d'azotite et d'azotate alcalins qu'on enlève par des lavages à l'eau, et par une poudre noire insoluble dans l'eau qu'on sèche à 100°-105°. C'est l'hexairidite $[(IrO^2)^6.K^2O]$

En se basant sur l'analyse des produits de la décomposition, on peut formuler ainsi la réaction qui lui donne naissance :

$$3[Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2K)] = [(IrO^2)^6K^2O] + 8AzO^2K + 8AzO^3K + 19AzO + Az.$$

Propriétés. — Poudre noire, très légère, insoluble dans l'eau, incomplètement soluble dans les acides; elle dégage du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

Cette substance a pour composition : $6IrO^2.K^2O$. On peut la considérer comme le sel potassique d'un acide hexairideux qui dériverait du bioxyde d'iridium monohydraté : $IrO^2,H^2O = IrO(OH)^2$.

Acide hexairideux......	$6[IrO(OH)^2] - 5H^2O = {}^6(IrO^2).H^2O$
Sel potassique..........	$6[IrO(OK)^2] - 5K^2O = {}^6(IrO^2).K^2O$

(A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXX, p. 1341.)

II. — DODÉCAIRIDITE DE POTASSIUM

$[12(IrO^2).K^2O]$

En décomposant le même azotite d'iridium et de potassium $Ir^2(AzO^2)^6.6(AzO^2K)$ à la température du rouge naissant, et en opérant comme pour l'hexairidite précédent, on obtient une poudre noire jouissant des mêmes propriétés que l'hexairidite de potassium. Elle a pour composition : $[12(IrO^2).K^2O]$.

On peut la considérer comme le sel potassique d'un acide dodécairideux dérivé, lui aussi, du bioxyde d'iridium monohydraté : $IrO^2,H^2O = IrO(OH)^2$.

Acide dodécairideux.	$12[IrO(OH)^2] - 11H^2O = [12(IrO^2).H^2O]$
Sel potassique.......	$12[IrO(OK)^2] - 11K^2O = [12(IrO^2).K^2O]$

(A. Joly et E. Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXX, p. 1341.

SULFITE DÉRIVÉ DU BIOXYDE D'IRIDIUM

Lorsqu'on prépare le sesquisulfite d'iridium par l'action de l'acide sulfureux sur l'oxyde iridique, une partie seulement de l'iridium se dissout. La partie indissoute, qui forme une masse verdâtre, se transforme après dessiccation à froid dans le vide sec, en une masse noire et amorphe ; celle-ci, soumise à la calcination, perd de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et laisse un résidu de sesquioxyde d'iridium.

Birnbaum la considère comme du sulfite iridique : $IrO^2.SO^2, 4H^2O$, en se basant seulement sur sa composition empirique.

L'existence de ce composé est inadmissible. Il y a tout lieu de croire que c'est un sulfate d'iridium basique, ou un mélange de sulfate d'iridium et d'oxyde d'iridium ; car, si l'on évapore les eaux mères dans lesquelles le sulfite sesquiiridique a pris naissance, on obtient, avec un peu de sulfite sesquiiridique, du sesquisulfate d'iridium. Il se forme en effet de l'acide sulfurique, dans cette réaction, d'après l'équation suivante :

$$2(IrO^2,H^2O) + 4(SO^3H^2) = Ir^2(SO^3)^3 + (SO^4H^2) + 5H^2O$$

et l'acide sulfurique formé décompose une partie du sulfite en donnant naissance à du sulfate. (Birnbaum, *loc. cit.*)

IV. — SELS DÉRIVÉS D'UN TRIOXYDE D'IRIDIUM

L'acide iridique : $IrO^3 = (O = \underset{\underset{O}{\|}}{Ir} = O)$ rapporté à l'iridium hexavalent, n'est pas connu à l'état de liberté. L'oxyde IrO^3 qu'aurait obtenu Berzélius en décomposant un chlorure d'iridium et de potassium par la potasse n'existerait pas, car d'après Claus, le sel sur lequel aurait opéré Berzélius aurait été un chlorure double de ruthénium.

Vauquelin avait remarqué autrefois qu'en maintenant l'iridium pendant longtemps en contact avec un mélange d'azotate de potassium et de potasse chauffés à la température de leur fusion, on obtenait : d'une part une masse noire soluble en partie dans l'eau, et d'autre part un résidu qui se dissolvait partiellement dans l'acide chlorhydrique.

Claus admet l'existence d'un iridate de potassium qu'il obtient de la façon suivante. Il chauffe pendant deux heures, dans un creuset d'argent, de l'iridium finement pulvérisé avec un grand excès d'azotate de potassium en fusion. On obtient ainsi, après refroidissement, une masse noire grisâtre. Celle-ci, étant traitée par l'eau, cède une partie soluble qui colore l'eau en bleu intense : cette dissolution renfermerait un iridate basique de potassium. L'eau laisse un résidu insoluble : celui-ci, après des lavages prolongés, présente un aspect cristallin, est neutre au tournesol et se dissout lentement, mais complètement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud en dégageant du chlore, tandis que la dissolution, primitivement bleue, finit par devenir brun foncé par suite de la formation de chlorure iridique. La composition de cette poudre serait d'après Claus :

Ir	61,79
K^2O	11,89
O	14,99
H^2O	11,33
	100,00

Et il lui attribue la formule $2(IrO^3).K^2O$.

(Claus, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XXXIX, p. 101 ; *N. Petersb. Akad, Bull.*, t. IV, p. 480.)

Pour la formule IrO^3, le rapport de O à Ir est un peu faible.

Jusqu'à présent, l'existence d'un trioxyde d'iridium IrO^3 reste douteuse.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE SOUFRE

On a décrit trois combinaisons de l'iridium avec le soufre, savoir : 1° un protosulfure IrS ; 2° un sesquisulfure Ir^2S^3 ; 3° un bisulfure IrS^2.

PROTOSULFURE D'IRIDIUM

IrS

L'existence d'un protosulfure d'iridium IrS ne paraît pas plus probable que celle du bichlorure $IrCl^2$ qui lui correspondrait.

Berzélius préparait le protosulfure :

1° En chauffant au rouge, dans un courant de vapeur de soufre, de l'iridium finement pulvérisé ; cette réaction donne un produit qui renferme toujours du métal libre, provenant soit d'une combinaison incomplète, soit d'une décomposition partielle ; on peut donc faire ici la même remarque que pour le chlorure $IrCl^2$;

2° En précipitant par l'hydrogène sulfuré le chlorure $IrCl^2$; or nous avons vu que l'existence de ce chlorure était fort contestable ;

3° En chauffant à l'abri de l'air, ainsi que l'a fait aussi Böttger, le sesquisulfure Ir^2S^3.

Les deux auteurs précités sont loin d'être d'accord sur les propriétés de ce corps.

Préparé par voie sèche, il serait sous forme d'une poudre grise, quelquefois bleuâtre, insoluble dans tous les dissolvants. Préparé par voie humide, il serait jaune brun, soluble dans l'eau régale et dans le sulfure de potassium.

(Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435, 527 ; t. XV, p. 108.)

(Böttger, *Journ. für. prackt. Chem.* [1], t. III, p. 277.)

Il est indécomposable par la chaleur seule. Le grillage au chalumeau oxyhydrique permet seul d'en éliminer tout le soufre.

SESQUISULFURE D'IRIDIUM

Ir^2S^3

C'est le sulfure le mieux connu.

PRÉPARATION

On ne l'a préparé, jusqu'à présent, que par voie humide.

On fait passer dans la dissolution d'un sesquichlorure double d'iridium qui doit être très peu acide un courant d'acide sulfhydrique; la réaction est très lente à froid; elle est assez rapide et complète si l'on opère au voisinage de 100°.

On peut aussi partir du chlorure iridique ou d'un chloroiridate alcalin. La réaction s'effectue en deux phases :

1° A froid, le chlorure iridique est transformé en sesquichlorure avec production de soufre qu'on sépare par filtration.

$$2IrCl^4 + H^2S = Ir^2Cl^6 + 2HCl + S.$$

2° A chaud, l'hydrogène sulfuré transforme le sesquichlorure en sesquisulfure

$$Ir^2Cl^6 + 3H^2S = Ir^2S^3 + 6HCl.$$

Le précipité noir ainsi obtenu est lavé à l'eau chargée d'acide sulfhydrique, et séché à froid dans le vide sec ou dans une atmosphère d'acide carbonique sec.

PROPRIÉTÉS

Ce sulfure est noirâtre; il est légèrement colloïdal, ce qui avait fait dire à Berzélius qu'il était légèrement soluble dans l'eau; l'addition de faibles quantités de chlorure ou d'acétate d'ammonium à la liqueur l'empêche de passer à travers les filtres. Il est décomposable par la chaleur seule, mais très difficilement, et en passant par tous les degrés de désulfuration, ce qui a fait croire à l'existence d'un protosulfure IrS; le grillage à très haute température le désulfure complètement. Il est facilement décomposé par l'eau régale en donnant le chlorure iridique.

(Berzélius, *loc. cit.*) (Bettendorf, *Nierderheim Sitzungsl.*, 1872.)

BISULFURE D'IRIDIUM

IrS^2

On est loin d'être d'accord sur les propriétés du bisulfure d'iridium.

Préparation. — 1° On calcine au rouge un mélange de chloroiridate d'ammonium et de soufre fait à poids égaux (Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.*, [I], t. LXXXIX, p. 236);

2° On chauffe dans un creuset, jusqu'à fusion tranquille, de l'iridium en

poudre fine mélangé avec un polysulfure alcalin, ou avec un mélange de soufre et de carbonate de potassium. La masse fondue est épuisée par l'eau qui dissout l'excès de sulfure alcalin, avec de l'iridium sous forme de sulfosel (?), et laisse le sulfure IrS^2 indissous (Fellenberg, *Poggend. Ann.*, t. L, p. 66);

3° On fait passer dans la dissolution du chlorure iridique ou d'un chloroiridate alcalin un courant d'acide sulfhydrique; on lave rapidement le précipité à l'eau chaude, on le recueille, et on le sèche d'abord dans le vide sec, puis à une douce chaleur dans un courant d'anhydride carbonique sec (Berzélius, *loc. cit.*).

On a vu, à propos du sesquichlorure d'iridium, que l'hydrogène sulfuré transformait le chlorure $IrCl^4$ en sesquichlorure Ir^2Cl^6, avec formation de soufre libre. La préparation du sulfure IrS^2 par ce procédé peut donc être regardée comme donnant un mélange de sesquisulfure et de soufre, et non pas le sulfure IrS^2 correspondant au chlorure $IrCl^4$.

$$2IrCl^4 + H^2S = Ir^2Cl^6 + 2HCl + S.$$
$$Ir^2Cl^6 + 3H^2S = Ir^2S^3 + 6HCl.$$
$$2IrS^2 = Ir^2S^3 + S.$$

4° On fait passer un courant de chlore sur un mélange d'iridium et de chlorure de lithium anhydre, en chauffant à 300° environ. La matière refroidie est traitée par l'eau; on évapore la dissolution, et on obtient ainsi une matière cristallisée, qui est probablement un chloroiridate de lithium.

Ces cristaux sont séchés à 90°-100°, puis soumis à un courant d'hydrogène sulfuré : cette opération doit s'effectuer à froid :

On commence par refroidir à — 10°, puis on laisse la température s'élever peu à peu d'abord jusqu'à + 4° à + 6°, puis jusqu'à + 10°, température qu'on ne doit pas dépasser.

Le produit de la réaction est ensuite lavé à l'alcool absolu (90 °/₀) froid qui enlève le chlorure de lithium, et laisse une matière brune, inaltérable à l'air : celle-ci est le bisulfure d'iridium IrS^2 (Antony, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. IV, p. 395. *Gazzett. chim. ital.*, 1893, p. 190).

Propriétés. — Ce serait une poudre brun noirâtre, soluble dans les acides, dans l'eau régale, et dans les sulfures alcalins. D'après Antony, il serait insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés, décomposable par l'acide azotique fumant et par l'eau régale, insoluble dans les sulfhydrates et dans les sulfures alcalins. Chauffé à l'abri de l'air, il abandonne du soufre. Le grillage au rouge vif le désulfure complètement. Il est transformé par le chlore, au rouge sombre, en un chlorure qui est probablement un mélange de Ir^2Cl^6 et de $IrCl^4$.

Analyse :

	Calculé		Trouvé Vauquelin	Trouvé Fellenberg	Trouvé Böttger
Ir ...	192,50	75,01	75,00	75,92	74,81
2S....	63,96	24,99	25,00	24,08	25,19
IrS^2...	256,46	100,00	100,00	100,00	100,00

Le **TRISULFURE D'IRIDIUM** IrS^3, décrit par Berzélius, serait, d'après Claus, une combinaison du ruthénium et non de l'iridium (étant donné le mode de préparation employé pour préparer le chlorure dont il s'est servi).

Böttger a considéré comme un sulfure d'iridium particulier une substance qu'il préparait de la façon suivante :

Il ajoutait du sulfure de carbone à une dissolution alcoolique de chlorure iridique, et abandonnait le mélange à lui-même dans un vase clos; au bout de huit à dix jours, il se précipite une masse gélatineuse; celle-ci est jetée sur un filtre, lavée à l'alcool, puis à l'eau, et enfin séchée dans le vide sec. On obtient ainsi une matière noire, brillante, pulvérulente, qui, mise à bouillir avec de l'eau, laisse dégager un gaz inflammable, et abandonne une matière insoluble dans l'eau qui serait un sulfure soluble dans l'eau régale (Böttger, *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. III, p. 277).

L'étude de cette réaction nécessiterait une nouvelle étude.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE PHOSPHORE

On met de l'iridium pulvérisé, ou réduit en menus fragments, dans un creuset de Hesse chauffé au rouge blanc, et on y projette de petits morceaux de phosphore de façon à déterminer la fusion, puis on maintient la température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de phosphore. Le produit ainsi obtenu peut être coulé dans des moules ; il a la dureté et la résistance de l'iridium ; il renferme 7,52 à 7,54 $^0/_0$ de phosphore. On peut en éliminer le phosphore en le chauffant d'abord au rouge blanc dans un fourneau ordinaire, puis dans un creuset de chaux au four électrique ; on obtient ainsi des objets d'iridium avec la forme qui leur a été donnée par la fusion primitive. (Holland, *Chemical Centralblatt*, 1882, p. 334 ; — *Jahresbericht für Chemie*, 1882, p. 1388.)

F.-W. Clarke et T. Joslin ont étudié le produit ainsi obtenu : ils ont reconnu qu'il représentait un phosphure d'iridium ayant pour formule Ir^2Ph (Clarke et Joslin, *Americ. chemic. Journ.*, t. V, p. 251 ; — *Chemic. News*, t. XLVIII, p. 285)

(Dudley, *Chemic. News*, t. XLV, p. 168 ; — *Jahresbericht für Chem.*, 1882, p. 1338 ; 1884, p. 1769.)

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE CARBONE

Lorsqu'on chauffe au rouge blanc, dans un creuset de terre réfractaire, de l'iridium avec du carbone, si celui-ci est absolument pur, l'iridium n'augmente pas de poids; ces deux corps ne semblent donc pas pouvoir se combiner directement ensemble. Si l'on emploie du charbon de bois ordinaire, l'iridium augmente de poids; mais l'analyse montre, lorsqu'on grille le produit dans un courant d'oxygène, qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique, et qu'il se forme de la silice, dont on doit attribuer l'origine aux cendres siliceuses du charbon. (Berzélius).

Boussingault a répété cette expérience et l'a confirmée. En chauffant l'iridium avec une brasque silicifère, il a obtenu des augmentations de poids très notables, variant de 3,7 à 7,0 $^0/_0$; il a reconnu que cette augmentation de poids était uniquement due à du silicium : il explique ce phénomène en admettant que la silice est réduite par le carbone à température très élevée et que le silicium, à mesure de sa production, est retenu par l'iridium au lieu d'être entraîné par les gaz du foyer, comme cela a lieu lorsqu'on calcine un mélange de silice et de charbon seuls ; en effet, dans ce cas, on ne trouve pas de silicium libre dans le mélange après son refroidissement à l'abri de l'air (Boussingault, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXII, p. 591 ; — *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. VIII, p. 145 à 175).

L'iridium, chauffé dans la flamme de l'alcool, se recouvre d'une couche noirâtre qui prend feu par l'élévation de température au contact de l'air, et brûle en laissant un résidu d'iridium pur. Pour isoler cette combinaison, il faut la jeter dans l'eau à mesure qu'elle a pris naissance : c'est un carbure qui renferme 19,2 $^0/_0$ de carbone et 80,2 $^0/_0$ d'iridium, et correspond ainsi à la formule IrC^4. Ce carbure prend également naissance quand on réduit les oxydes d'iridium dans un courant de vapeur d'alcool, d'éther, ou d'hydrocarbures. (Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435, 527 ; t. XV, p. 208.)

La seconde expérience de Berzélius est en contradiction avec la première et avec celle de Boussingault. Il est plus probable que le corps dont il a observé la formation, dans la seconde expérience, n'est pas un carbure, mais une dissolu-

tion de carbone dans l'iridium; un phénomène analogue se produit avec le palladium et avec le rhodium.

Les recherches de Moissan, effectuées sur le platine, le palladium, l'iridium et le rhodium confirment cette opinion.

On fond l'iridium, comme on l'a vu pour le palladium et comme on le verra pour le rhodium, avec un peu de charbon de sucre, dans un creuset de charbon muni de son couvercle et placé lui-même dans un creuset rempli de charbon de sucre. On opère au four électrique avec un courant de 300 ampères et de 50 volts.

On obtient ainsi un culot de métal bien fondu, qui est recouvert de cristaux de graphite ; ce métal est inaltérable ; il se lime bien ; il renferme de 0,63 à 0,84 $^0/_0$ de graphite. Ce métal, déjà carburé, a été chauffé de nouveau dans les mêmes conditions, avec un courant de 950 ampères et de 50 volts; les qualités du nouveau métal étaient les mêmes que précédemment; il ne renfermait que du carbone (1,07 à 1,19 $^0/_0$ sous forme de graphite. L'iridium dissout donc le carbone et l'abandonne par refroidissement, sans former avec lui de carbure (Moissan, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 16; — *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XV, p. 1292).

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE SILICIUM

Il résulte des expériences de Boussingault rapportées plus haut, que l'iridium peut entrer en combinaison avec le silicium. Mais on ne connaît ni les formules, ni les propriétés de ces siliciures.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC LE CYANOGÈNE

Les combinaisons simples du cyanogène avec l'iridium ne sont pas connues.

On n'a préparé que des combinaisons complexes du sesquicyanure d'iridium avec les cyanures métalliques. Ces combinaisons, analogues aux rhodicyanures, chromicyanures, manganicyanures, ferricyanures, sont les sels d'un acide complexe, l'acide iridicyanhydrique :

Acide iridicyanhydrique : $Ir^2Cy^6.6HCy = (Ir^2Cy^{12})H^6$
Iridicyanure de potassium : $Ir^2Cy^6.6KCy = (Ir^2Cy^{12})K^6$

leur étude est due principalement à Martius.

(Martius, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVII, p. 357, 369 (t. XLI, nouv. série), 1861 ; — *Inaugur. Dissert.*, Göttingen, 1860.)

ACIDE IRIDICYANHYDRIQUE

$(Ir^2Cy^{12})H^6$

Préparation. — On traite par de l'acide sulfurique une dissolution d'iridicyanure de baryum. La liqueur, séparée du sulfate de baryum, est agitée à plusieurs reprises avec de l'éther; celui-ci, par évaporation, abandonne l'acide iridicyanhydrique.

Propriétés. — C'est un corps blanc, d'apparence cristalline. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa solution est acide au tournesol et chasse l'acide carbonique des carbonates ; additionnée d'acide, elle laisse déposer un précipité vert clair : Martius considère ce précipité comme le sesquicyanure Ir^2Cy^6 ; mais il n'en n'a pas fait l'analyse. L'acide iridicyanhydrique se décompose sous l'influence de la chaleur à partir de 300°, en donnant lieu à un dégagement d'acide cyanhydrique, et devient jaune verdâtre. Pour en chasser complètement tout le carbone du cyanogène, il faut le calciner avec de l'azotate mercureux.

(Martius, *loc. cit.*)

IRIDICYANURE DE POTASSIUM

$(Ir^2Cy^{12})K^6$

Wœhler et Booth (*Poggend. Ann.*, t. XXXI, p. 161-167) ont cherché à préparer ce sel en chauffant à l'abri de l'air, à une température peu élevée, mais pendant un temps assez long, un mélange d'iridium et de ferrocyanure de potassium pulvérisés. Ils traitaient par l'eau chaude le produit de cette réaction, et, en évaporant la dissolution, ils séparaient par des cristallisations fractionnées : d'abord des cristaux de ferrocyanure non décomposé, puis des cristaux de cyanure de potassium, et enfin de l'iridicyanure de potassium. Mais ce procédé donne de mauvais rendements, et les corps ainsi obtenus sont difficiles à purifier. Cette méthode offre, en effet, les mêmes inconvénients pour la préparation de l'iridicyanure de potassium que pour celle du rhodicyanure de potassium (Voir *Rhodicyanure de potassium*). Aussi Wœhler et Booth n'ont-ils conclu à la formule d'un cyanure double que par analogie.

C'est Rammelsberg qui en a fait pour la première fois l'analyse, et qui lui a attribué la formule $IrCy^2.4KCy = (IrCy^6)K^4$, formule qui en faisait un corps analogue à un ferrocyanure (*Poggend. Ann.*, XLII, p. 139). Or il opérait non pas sur de l'iridium pur, mais sur des résidus riches en iridium provenant de la mine de platine; il est évident que, si le sel contenait du rhodium dont le poids atomique est presque moitié moindre que celui de l'iridium, les chiffres que l'on obtient pour le rapport de Ir à K sont forcément trop élevés ; de plus, à cette époque, les propriétés que l'on attribuait au cyanure de rhodium étaient complètement inexactes. Enfin il est possible de supposer, qu'en raison même

de cette origine de la matière première employée à la préparation de l'iridicyanure, celui-ci ait cristallisé en entraînant du platinocyanure, bien que les deux sels ne soient pas isomorphes; le platine ayant un poids atomique voisin de celui de l'iridium, et les platinocyanures $PtCy^6M^4$ appartenant au type ferrocyanure, l'erreur trouverait là une autre explication.

C'est Claus qui a fixé la formule de ce sel, question importante à résoudre au point de vue des analogies chimiques de l'iridium; il a montré qu'il était anhydre, et qu'il possédait une composition analogue à celle d'un ferricyanure, savoir : $Ir^2Cy^6.6KCy = (Ir^2Cy^{12}K^6)$. (Claus, *Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle;* — Ex. : *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat, 1854, p. 94.)

Préparation. — 1° On mélange du chloroiridate d'ammonium avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium, et on chauffe à l'abri de l'air jusqu'à ce que le mélange ait été maintenu en fusion pendant dix ou quinze minutes. On traite le produit de la réaction par deux fois et demie son poids d'eau bouillante; on filtre; l'iridicyanure cristallise par refroidissement; on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, et on fait recristalliser dans l'eau tiède (Claus, *loc. cit.*);

2° On décompose l'iridicyanure de baryum par une quantité calculée de sulfate de potassium, ou l'iridicyanure de cuivre par un léger excès de potasse. On sépare par filtration le sulfate de baryum ou l'oxyde de cuivre, et on évapore la liqueur (Martius, *loc. cit.*).

Propriétés. — Il est anhydre, comme tous les cyanures doubles du type ferricyanure, et cristallise en prismes incolores appartenant au système quadratique. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Chauffé, il décrépite vivement, puis fond en se décomposant. Il est très stable; il ne se décompose qu'avec difficulté, et partiellement, quand on le chauffe dans un courant de chlore ou d'acide chlorhydrique. La solution chaude, traitée par une solution chaude d'azote de plomb, donne par refroidissement des cristaux blancs qui sont probalement l'iridicyanure de plomb correspondant (Martius).

	Calculé		Trouvé (Claus)		
2Ir.......	385,00	41,36	42,00	41,80	41,60
12Cy......	311,64	33,48	»	»	»
6K........	234,18	25,16	24,80	25,00	24,90
$(Ir^2Cy^{12})K^6$...	930,82	100,00	»	»	»

IRIDICYANURE DE BARYUM

$(Ir^2Cy^{12})Ba^3,18H^2O$

Préparation. — Martius l'a préparé en prenant comme matière première des résidus de platine iridifères qu'il avait transformés en chlorures doubles ammoniacaux, et qui étaient souillés par des chlorures de platine et par des chlorures de ruthénium.

Le chloroiridate d'ammonium impur est fondu dans un creuset de porcelaine avec une fois et demie son poids de cyanure de potassium; au bout d'un quart d'heure environ, on laisse refroidir; on traite la masse par le moins d'eau possible, et on additionne la solution tiède d'acide chlorydrique de façon à décomposer l'excès de cyanure de potassium libre.

On verse alors dans cette liqueur du sulfate de cuivre tant qu'il se forme un précipité; celui-ci, qui est composé principalement d'iridicyanure de cuivre, avec du platinocyanure et du ruthénocyanure de cuivre, est lavé sur un filtre avec de l'eau chaude, puis décomposé par une solution de baryte bouillante. Il se forme de l'iridicyanure de baryum et de l'oxyde de cuivre. On élimine l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et on fait cristalliser le sel par évaporation. Le platinocyanure de baryum se dépose le premier, puis l'iridicyanure de baryum; enfin les eaux mères renferment le ruthénocyanure de baryum. Martius avait utilisé cette opération pour effectuer une séparation des métaux de la mine de platine; mais ce mode de séparation est très défectueux.

Propriétés. — L'iridicyanure de baryum se présente sous forme de cristaux durs, transparents, assez solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool. Ils appartiennent au système du prisme droit à base carrée. Ils sont difficilement décomposables par la chaleur, ainsi que par les acides. Ils s'effleurissent à l'air, mais conservent 6 molécules d'eau qu'ils ne perdent qu'à 100°. La solution donne avec les sels ferreux un précipité blanc, avec les sels ferriques un précipité jaune, et avec les sels cuivriques un précipité bleu violet.

	Calculé		(Martius)
2Ir......	385,00	26,91	27,32
12Cy.....	311,64	21,78	»
3Ba.....	410,58	28,70	28,14
$18H^2O$....	323,28	22,61	22,14
$(Ir^2Cy^{12})Ba^3,18H^2O$.....	1430,50	100,00	»

IRIDICYANURE DE CUIVRE

On a vu plus haut son mode de formation : on précipite l'iridicyanure de de potassium par le sulfate de cuivre. Il n'a pas été autrement étudié.

Traité par la potasse, la soude, la baryte, il reproduit inversement les iridicyanures correspondants.

(Martius, *loc. cit.*)

COMBINAISONS AMMONIÉES DÉRIVÉES DE L'IRIDIUM

L'histoire chimique des dérivés ammoniés de l'iridium a été ébauchée par Skoblikoff, éclaircie par Claus, et définitivement élucidée par Palmaër.

En 1828, Berzélius (1) ayant fait réagir l'ammoniaque sur le chloroiridate de potassium, obtint une poudre gris verdâtre qu'il considéra, en se basant sur des analyses qualitatives, comme un dérivé ammonié de l'iridium ; mais il n'en poursuivit pas plus loin l'étude.

En 1852-1853, Skoblikoff (2), en traitant par le carbonate d'ammonium, soit le chlorure iridique $IrCl^4$, soit le chlorure qu'il regardait comme un chlorure irideux $IrCl^2$ (Voir ce mot), obtint un composé auquel il assigna la formule $Ir(AzH^3)^2Cl^2$. Ce chlorure ammoniacal, traité par l'acide sulfurique, par l'acide azotique, lui donnait un sulfate, un azotate, auxquels il donna les formules respectives : $Ir(AzH^3)^2SO^4$ — $Ir(AzH^3)^2(AzO^3)^2$. Sous l'influence de l'ammoniaque, dans certaines conditions, ce chlorure se transformait en un deuxième dérivé ammoniacal auquel il donna la formule $Ir(AzH^3)^4Cl^2$ et qui, lui aussi, pouvait donner un sulfate $Ir(AzH^3)^4SO^4$, un azotate $Ir(AzH^3)^4(AzO^3)^2$, correspondant au nouveau chlorure.

Alors, il assimila : le premier chlorure, ainsi que ses dérivés, aux sels de palladoammonium et aux sels de la *seconde base de Reiset* ; le second chlorure, ainsi que ses dérivés, aux sels de palladodiammonium et aux sels de la *première base de Reiset*. Dans ces composés, l'iridium se comportait comme le palladium et comme le platine, et fonctionnait comme élément divalent :

$Pd(AzH^3)^2Cl^2$	$Pt(AzH^3)^2Cl^2$	$Ir(AzH^3)^2Cl^2$
Chlorure de palladoammonium	Chlorure de la seconde base de Reiset	Chlorure d'iridosoammonium de Skoblikoff
$Pd(AzH^3)^4Cl^2$	$Pt(AzH^3)^4Cl^2$	$Ir(AzH^3)^4Cl^2$
Chlorure de palladodiammonium	Chlorure de la première base de Reiset	Chlorure d'iridosodiammonium de Skoblikoff

(1) Berzélius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 476.
(2) Skoblikoff, *Bull. Acad. des Sc. de St-Pétersb.*, t. XI, p. 25 ; — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LVIII, p. 31 ; — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 275.

Ces chlorures, dont les radicaux étaient inconnus à l'état de liberté, représentaient les types de deux séries régulières de composés comparables aux dérivés du palladoammonium et à ceux du palladodiammonium.

	Iridosoammonium.	Iridosodiammonium.
Chlorures.........	$Ir(AzH^3)^2Cl^2$	$Ir(AzH^3)^4Cl^2$
Hydrates..........	$Ir(AzH^3)^2(OH)^2$	$Ir(AzH^3)^4(OH)^2$
Azotates..........	$Ir(AzH^3)^2(AzO^3)^2$	$Ir(AzH^3)^4(AzO^3)^2$
Sulfates...........	$Ir(AzH^3)^2(SO)^4$	$Ir(AzH^3)^4(SO^4)$

Deux ans plus tard, en 1854-1855, Claus (1) découvrait presque simultanément des chlorures ammoniacaux formés par le rhodium et par l'iridium, ainsi qu'un certain nombre de dérivés de ces chlorures eux-mêmes. Il les représenta par des formules identiques :

$$(Rh^2Cl^6.10AzH^3) \quad \text{et} \quad (Ir^2Cl^6.10AzH^3)$$

et montra qu'il existait entre eux, au point de vue du mode de formation et des propriétés, un parallélisme parfait.

Il remarqua que le chlorure ammoniacal d'iridium, mis en digestion avec la potasse ou la soude à froid ne dégageait pas d'ammoniaque, et que, mis en contact à chaud avec l'oxyde d'argent récemment précipité, il donnait une liqueur alcaline : cette liqueur alcaline possédait certaines des propriétés des alcalis fixes, elle attirait l'acide carbonique de l'air, et, neutralisée par les acides, elle donnait des sels correspondant au chlorure. Il émit l'hypothèse que ces sels renfermaient une base hydratée $[(Ir.5AzH^3)(OH)^3]$, comparable à la potasse ou à la soude.

Claus décrivit alors la série suivante de composés, dont nous avons doublé les formules pour rester dans les habitudes actuelles de la nomenclature :

Chlorure d'iridium ammoniacal........	$Ir^2Cl^6.10AzH^3$	$= Ir^2.10AzH^3.Cl^6$
Oxyde d'iridium ammoniacal anhydre..	$Ir^2O^3.10AzH^3$	$= Ir^2.10AzH^3.O^3.$
Oxyde d'iridium ammoniacal hydraté..	$Ir^2O^3.10AzH^3.3H^2O$	$= Ir^2.10AzH^3.(OH)^6$
Azotate d'iridium ammoniacal.........	$Ir^2O^3.10AzH^3.3(Az^2O^5)$	$= Ir^2.10AzH^3.(AzO^3)^6$
Sulfate d'iridium ammoniacal.........	$Ir^2O^3.10AzH^3.3SO^3$	$= Ir^2.10AzH^3.(SO^4)^3$
Carbonate d'iridium ammoniacal......	$Ir^2O^3.10AzH^3.3CO^2$	$= Ir^2.10AzH^3.(CO^3)^3$

Mais Claus opérait à chaud lorsqu'il traitait le chlorure ammoniacal d'iridium par l'oxyde d'argent; la décomposition qu'il lui faisait subir ne s'arrêtait pas à la formation de l'hydrate $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(OH)^4$; elle était plus profonde et allait jusqu'à l'hydrate $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6$. De la sorte, il méconnut la présence du chlore dans la molécule de l'hydrate d'iridium ammoniacal chloré, parce que la transformation du sel chloropentamineiridique ou chloropurpuréo-

(1) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat, 1854, p. 90; — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LXIII, p. 99; — *Jahresbericht für Chemie*, 1855, pp. 428, 444, 814, 905,

iridique en sel aquopentamineiridique ou roséoiridique lui échappa; il méconnut donc l'existence des sels aquopentamineiridiques ou roséoiridiques, comme cela lui arriva d'ailleurs pour le chlorure de rhodium ammoniacal. Les dérivés iridiques étant moins stables que les dérivés rhodiques, Claus poussa moins en avant l'histoire chimique des premières que celles des secondes, d'autant plus que l'iridium pur était, à cette époque, une véritable rareté.

En 1882, parurent les brillantes et savantes recherches de Jörgensen sur les dérivés ammoniés du rhodium, recherches qui élucidèrent complétement la constitution de ces composés.

Il existe un très grand nombre d'analogies entre les propriétés chimiques de l'iridium et celles du rhodium : il était donc logique de supposer que ces analogies qui rapprochent les deux métaux se poursuivraient jusque dans leurs dérivés ammoniés, étant donné que dans les deux cas ceux-ci dérivent d'un sesquichlorure, de celui d'iridium, comme de celui de rhodium. Dans une série de publications parues de 1889 à 1897, Palmaër (1), appliquant à l'iridium les méthodes employées par Jörgensen pour le chrome, pour le cobalt et pour le rhodium, a établi la constitution de ces dérivés ammoniés de l'iridium, et, suivant pas à pas le travail de Jörgensen, il a montré leur analogie parfaite avec les dérivés correspondants du rhodium, analogie soupçonnée par Claus.

Palmaër a d'abord contrôlé et répété les travaux de Skoblikoff : il a fait voir que ce dernier avait commis plusieurs erreurs dans ses analyses, qu'il avait employé de l'iridium impur et un chlorure dont l'existence est problématique, qu'il avait par conséquent décrit des corps qui n'étaient que des mélanges, et que l'emploi de formules calquées sur celles des dérivés ammoniés du palladium n'était pas justifié. Il vérifia ensuite l'exactitude des formules que Claus avait données au chlorure d'iridium ammoniacal et à ses dérivés. Enfin, il montra que ces dérivés ammoniés de l'iridium pouvaient, comme ceux du rhodium, du chrome et du cobalt étudiés par Jörgensen, être subdivisés en catégories identiques, et que les représentants de ces catégories leur correspondaient par leur constitution ainsi que par l'ensemble de leurs propriétés.

Toutefois, la nomenclature de Palmaër est différente de celle qui a été employée par Jörgensen.

Au moment de la découverte des dérivés ammoniacaux du cobalt, on n'avait aucune idée sur leur constitution, et Frémy, pour les dénommer, s'était servi d'une nomenclature imagée : il avait eu recours aux préfixes purpuréo, roséo, lutéo, xantho, etc., rappelant les colorations diverses des combinaisons du cobalt.

Jörgensen a conservé ces anciens noms pour le cobalt, et, par analogie, dans

(1) Palmaër (W.), — *Deut. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 15; t. XXIII, p. 3810; t. XXIV, 2090; t. XXIX, R. p. 128, 1079; — *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, pp. 320 à 386; t. XIII, pp. 211 à 228.
Om Iridiums ammoniakaliska föreningars, Inaugural Dissertation Upsala, 1895.

ses travaux effectués successivement sur le chrome, puis sur le rhodium, les a également conservés, et les a attribués à des composés de constitution identique, chez lesquels la coloration n'avait rien d'analogue, puisque les composés correspondants du rhodium sont incolores ou à peine colorés. Dans la rédaction de l'article *Rhodium* nous avons respecté la nomenclature de Jörgensen; dans l'article *Iridium*, nous respecterons de même celle de Palmaër; nous indiquerons par le signe (*J*), les formules de Palmaër qui ont été doublées pour les faire concorder avec celles de Jörgensen, et par le signe (*P*) les formules simples adoptées par Palmaër lui-même.

Voici maintenant la nomenclature adoptée par Palmaër.

Palmaër a étudié quatre séries de combinaisons, dont trois ont leurs représentants parmi les combinaisons du chrome et du cobalt. Il emploie la formule simple, c'est-à-dire celle qui renferme un seul atome d'iridium [1], et, pour les dénommer, il additionne simplement le nombre des molécules d'ammoniaque, en faisant précéder le mot *amine* du nom grec qui représente le *nombre* de molécules d'ammoniaque qui entrent dans la combinaison.

1° Sel de tétramineiridium $(Ir.4AzH^3)X^3$ ou $(X.Ir.4AzH^3)^{II}X^2$
2° Sel de pentamineiridium $(Ir.5AzH^3)X^3$ ou $(X.Ir.5AzH^3)^{II}X^2$
4° Sel d'hexamineiridium $(Ir.6AzH^3)X^3$ ou $(X.Ir.6AzH^3)^{II}X^2$

Lorsque la combinaison renferme de l'eau de constitution, afin d'exprimer que cette eau fait partie du radical, il la désigne par la préfixe *aquo* en la plaçant avant celle qui désigne le nombre des molécules d'ammoniaque.

3° Sel d'aquopentamineiridium $(Ir.H^2O.5AzH^3)X^3$ ou $(X.Ir.H^2O.5AzH^3)^{II}X^2$

La seule différence qui existe entre les deux nomenclatures réside dans la convention qui consiste à adopter une formule simple ou une formule double : de sorte que les radicaux ammoniés de Palmaër sont des radicaux divalents, tandis que les radicaux ammoniés de Jörgensen sont des radicaux tétravalents.

Le tableau suivant (*Tableau* I) montre la concordance des deux nomenclatures.

(1) Palmaër écrit le sesquichlorure d'iridium sous la forme $IrCl^3$, d'où il en résulte la formule $(Ir.5AzH^3.Cl^3)$ pour le chlorure chloropentamineiridique. Pour rester dans les règles de la nomenclature, il faut écrire le sesquichlorure d'iridium : Ir^2Cl^6, comme ceux de rhodium : Rh^2Cl^6, de chrome : Cr^2Cl^6, etc. ; alors les formules doubles employées par Jörgensen pour les corps analogues savoir : $(Rh^2.10AzH^3.Cl^6)$, $(Cr^2.10AzH^3.Cl^6)$ etc., conduisent à adopter, dans le cas de l'iridium, la formule $(Ir^2.10AzH^3.Cl^6)$.

Tableau I

NOMENCLATURE DE PALMAËR		NOMENCLATURE DE JÖRGENSEN	
Dérivés tétramineiridiques.......	$(R^2.Ir.4AzH^3)X$	$(R^4.Ir^2.8AzH^3)X^2$	N'ont pas de correspondants parmi les composés du rhodium, du cobalt, ni du chrome.
Dérivés chloropentamineiridiques.	$(Cl.Ir.5AzH^3)X^2$	$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	Sels chloropurpuréorhodiques, cobaltiques, chromiques.
— bromo — —	$(Br.Ir.5AzH^3)X^2$	$(Br^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	Sels bromopurpuréorhodiques, cobaltiques, chromiques.
— iodo — —	$(I.Ir.5AzH^3)X^2$	$(I^2.Ir^2.10Az.H^3)X^4$	Sels iodopurpuréorhodiques, cobaltiques, chromiques.
— nitrato — —	$(AzO^3.Ir.5AzH^3)X^2$	$([AzO^3]^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	Sels nitratopurpuréorhodiques, cobaltiques, chromiques.
Dérivés aquopentamineiridiques.	$(Ir.H^2O.5AzH^3)X^3$	$(Ir^2.2H^2O.10AzH^3)X^6$	Dérivés roséorhodiques, roséocobaltiques, roséochromiques.
Dérivés hexamineiridiques.......	$(Ir.6AzH^3)X^3$	$(Ir^2.12AzH^3)X^6$	Dérivés lutéorhodiques, lutéocobaltiques, lutéochromiques.

On peut dire, d'une façon générale, que ces dérivés ammoniés de l'iridium prennent naissance, comme tous leurs analogues, dans l'action directe de l'ammoniaque, employée à chaud, sur le sesquichlorure d'iridium ; les préparations proprement dites, spéciales à chaque catégorie de combinaisons, seront exposées successivement à propos de chacune d'elles.

Ces dérivés jouissent d'un certain nombre de propriétés semblables, et présentent un certain nombre de réactions analytiques qui leur sont communes. Pour différencier ou pour séparer les unes des autres ces différentes catégories de composés, Palmaër a employé un petit nombre de réactifs. Le tableau suivant (*Tableau II*) les présentent sous une forme systématique. On peut ajouter, d'une façon générale, qu'ils sont moins stables que les composés correspondants de rhodium, car ils sont détruits, avec plus ou moins de facilité, par l'eau régale sous l'influence de la chaleur.

Tableau II

	FERRICYANURE de POTASSIUM	PHOSPHATE DE SODIUM sans ADDITION d'ammoniaque	PHOSPHATE DE SODIUM après ADDITION d'ammoniaque	PYROPHOSPHATE de SODIUM	DITHIONATE de BARYUM	ACIDE FLUOSILICIQUE
Dérivés tétraminés.......	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Précipité blanc cristallin abondant.	Rien.
Dérivés chloropentaminés.	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Précipité blanc cristallin.	Tables rhomboïdales blanchâtres, insolubles dans l'eau.
— bromo —	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Dépôt lent d'aiguilles prismatiques blanchâtres.	Rien.
— iodo —	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Dépôt lent de cristaux prismatiques blanchâtres.	Précipité blanchâtre, se formant lentement.
— nitrato —	Rien.	Rien.	Rien.	Rien.	Précipité abondant d'aiguilles réunies en X.	Rien.
Dérivés aquopentaminés.	Précipité cristallin de prismes rouge brun.	Rien.	Rien.	Précipité soluble dans un excès de réactif, se reprécipitant spontanément en tables hexagonales incolores.	Rien.	Rien.
Dérivés hexaminés.......	Précipité cristallin de prismes rouge orangé.	Rien.	Précipité blanc, cristallisé en fines aiguilles.	Précipité blanc, cristallin, soluble dans un excès de réactif, se reprecipitant spontanément en tables hexagonales	Précipité d'aiguilles blanches, aplaties, solubles dans un excès de réactif d'où HCl le précipite à nouveau.	Précipité blanc cristallin.

Seubert a fait réagir l'acide sulfureux sur le chloroiridate d'ammonium ; Birnbaum a fait réagir l'acide chlorhydrique sur le sesquisulfite d'iridium et de sodium : ils ont obtenu chacun des sulfites particuliers, qui semblent être les sulfites de dérivés ammoniés, et non pas des sulfites doubles. La formule de ces sels est assez compliquée, et leur constitution n'est pas définitivement établie. On ne peut donc les rattacher à aucune série connue de dérivés ammoniés de l'iridium, ni en faire les types de séries nouvelles.

Les sels de Seubert ont été décrits pages 203 et 204 ; ceux de Birnbaum l'ont été pages 205 et 206.

Ce sont maintenant les travaux de Palmaër que nous allons résumer (Voir *Index bibliographique*). Nous ne nous occuperons ici que des dérivés de l'iridium; nous renverrons le lecteur aux mémoires originaux pour consulter un certain nombre de déductions comparatives qui ont trait aux métaux comme le chrome, le cobalt, le rhodium, pour lesquels les dérivés ammoniés constituent un point de rapprochement des plus importants (*Voir* Palmaër, *Zeit. für. anorg. Chem.*, t. XIII, p. 218).

Nous décrirons ici ces composés dans l'ordre suivant :

I. Dérivés tétramineiridiques		$(M^4.Ir^2.8AzH^3)X^2$
II. Dérivés pentamineiridiques $(M^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	A : Chloropentamineiridiques	$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$
	B : Bromo — —	$(Br^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$
	C : Iodo — —	$(I^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$
	D : Nitrato — —	$[(AzO^3)^2Ir^2.10AzH^3)X^4]$
III. Dérivés aquopentamineiridiques		$(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6$
IV. Dérivés hexamineiridiques		$(Ir^2.12AzH^3)X^6$

I. — DÉRIVÉS TÉTRAMINEIRIDIQUES (1)

$(M^4.Ir^2.8AzH^3)X^2$ (*J.*)
$(M^2.Ir.4AzH^3)X$ (*P.*)

Les dérivés tétraminés de l'iridium, jusqu'à présent du moins, n'ont point leurs analogues parmi les métaux qui forment, comme le chrome, le cobalt, le rhodium, des dérivés ammoniés.

Leur constitution n'est d'ailleurs pas établie d'une façon absolument certaine. En effet, les deux seuls représentants de cette classe, le chlorure et le sulfate chlorotétramineiridiques, renferment de l'eau qu'ils ne perdent qu'avec lenteur, et à des températures supérieures à 100°-110° environ. C'est pourquoi, Palmaër incline à croire que cette eau serait non point de l'eau de cristallisation, mais de l'eau de constitution, comme celle qui existe dans les dérivés aquopentaminés ; en sorte que les dérivés tétraminés pourraient bien être des

(1) Palmaër, *loc. cit.* et *Zeit für anorg. Chem.*, t. XIII, p. 211.

dérivés aquotétraminés analogues aux dérivés aquotétraminés du chrome et du cobalt étudiés par Jörgensen.

Chlorure chlorotétramineiridique hydraté.... $(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)Cl^2 + 2H^2O$
Chlorure aquotétramine iridique........... $(Cl^4.Ir^2.8AzH^3.2H^2O)Cl^2$

Mais ils se différencient des dérivés aquopentaminés parce qu'ils renferment du chlore lié au radical, comme dans les dérivés pentaminés, de sorte que l'on pourrait aussi les rapprocher :

Soit des sels chloroproséocobaltiques, qui renferment 2 atomes de chlore liés au radical et qui cristallisent avec 2 molécules d'eau (Vortmann, *Deut. chem. Gesell.*, t. XV. p. 1896) ;

Soit des sels crocéocobaltiques dont ils possèdent les propriétés générales (Jörgensen, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. V, pp. 163-165).

Les dérivés tétramineiridiques ont pour formule générale :

$(M^4.Ir^2.8AzH^3)X^2$ (*J.*)
$(M^2.Ir.4AzH^3)X$ (*P.*)

Le radical $(M^4.Ir^2.8AzH^3)^{II}$ est divalent, M et X représentant des éléments monovalents.

Ils renferment 6 ou 3 atomes de chlore (suivant la nomenclature adoptée) dont 4 ou 2 font partie du radical. En effet, le chlorure $(Cl^4.Ir^2.4AzH^3)Cl^2$, traité par l'acide sulfurique, perd seulement un tiers du chlore qu'il renferme, soit 4 atomes de chlore, et donne le sulfate correspondant $[(Cl^4Ir^4.4AzH^3)^2(SO^4)]$; de plus, l'azotate d'argent ne lui enlève, à froid, que le tiers du chlore qu'il renferme.

Ils prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque sur les solutions des chlorures d'iridium, à l'ébullition et à la pression atmosphérique.

Ils possèdent les réactions générales suivantes. Ils sont assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, concentrés, donnent dans leurs dissolutions (à 2 p. 100) des précipités microcristallins caractéristiques. Le chromate et le bichromate de potassium, le dithionate de baryum, le chlorure mercurique, le chlorure aurique, le sesquichlorure et le tétrachlorure d'iridium, le chlorure platinique, précipitent leurs dissolutions ; les précipités cristallins ainsi formés sont probablement constitués par des sels doubles, comme cela arrive pour d'autres dérivés ammoniés. L'acide fluosilicique, le phosphate de sodium, même après addition d'ammoniaque, le pyrophosphate de sodium, le ferricyanure de potassium, ne précipitent pas leurs dissolutions. Les deux derniers réactifs (pyrophosphate de sodium et ferricyanure de potassium) servent à les différencier d'avec les dérivés aquopentaminés qui sont précipités par eux.

SELS CHLOROTÉTRAMINEIRIDIQUES

Ils ne nous sont connus que par les sels chlorotétramineiridiques. Ceux-ci ont pour formule générale :

$$[(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)Cl^2 + 2H^2O] \quad (J.)$$
$$[(Cl^2.Ir.4AzH^3)Cl + H^2O] \quad (P.)$$

CHLORURE CHLOROTÉTRAMINEIRIDIQUE

$$\begin{cases} [(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)Cl^2 + 2H^2O] & (J.) \\ [(Cl^2.Ir.4AzH^3)Cl + H^2O] & (P.) \end{cases}$$

PRÉPARATION

1° On soumet à une ébullition prolongée le sesquichlorure ou le tétrachlorure d'iridium en présence d'un grand excès d'ammoniaque concentrée, dans un vase ouvert. On filtre pour séparer le sesquioxyde d'iridium qui s'est formé. On chasse la majeure partie de l'ammoniaque par l'ébullition, puis on sature la liqueur par de l'acide chlorydrique. On évapore à siccité et on maintient le résidu sec à 100° pendant deux heures, de façon à détruire les sels d'aquopentamineiridium. Le résidu final est alors constitué : par du chlorure hexamineiridique peu soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'eau froide, par du chlorure pentamineiridique très soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'eau froide, et enfin par du chlorure chlorotétramineiridique et du chlorure d'ammonium tous deux solubles dans l'eau froide. On reprend la masse saline par 6 ou 7 fois son poids d'eau froide et on filtre. On évapore à siccité, et on sépare le chlorure chlorotétramineiridique du chlorure d'ammonium par des cristallisations fractionnées ; cette opération est assez facile, le second étant environ 5 fois plus soluble que le premier. On purifie enfin par une cristallisation dans l'alcool à 40 p. 100 bouillant.

2° On l'obtient encore par double décomposition, entre le sulfate chlorotétramineiridique et le chlorure de baryum employés en quantités équivalentes.

PROPRIÉTÉS

Ce sel cristallise en aiguilles prismatiques, flexibles, d'un jaune clair ; il est soluble dans 15 parties d'eau froide. Il est hydraté, ou du moins il renferme de l'eau sur le rôle de laquelle on n'est pas bien fixé (Voir plus haut.)

Traité par l'acide sulfurique concentré, il perd le 1/3 du chlore qu'il renferme, et donne le sulfate correspondant décrit plus loin.

Détermination cristallographique (1) :

Ce sel décrit par Morton (*in* Palmaër, *loco citato*), en 1895, comme clinorhombique, est en réalité rhomboédrique, d'après des mesures plus récentes de Bäckström (*Groth's Zeitschrift*, t. XXVIII, p. 312 ; — 1897.)

RHOMBOÉDRIQUE

$$\frac{c}{a} = 0,6450$$

	Calculés.	Mesurés.
pd^1 $(10\bar{1}1)$ $(2\bar{1}\bar{1}0)$	Fond.	* 121°, 9′
pp $(10\bar{1}1)$ $(\bar{1}101)$	117°,42′	117°,48′
pb^1 $(10\bar{1}1)$ $(01\bar{1}2)$	148°,51′	148°,42
pb^1 $(10\bar{1}1)$ $(\bar{1}012)$	122°,54′	123°, 0′
b^1b^1 $(1\bar{1}02)$ $(01\bar{1}2)$	144°,49′	144°,23′
b^1d^1 $(1\bar{1}02)$ $(2\bar{1}\bar{1}0)$	107°,35′,5	107°,35′

Indices pour la lumière du sodium :

Indice ordinaire.......................... = 1,6576
Indice extraordinaire...................... = 1,6666

(Bäckström. *loc. cit,*)

Analyse : (*Sel anhydre.*)

	Calculé.		Trouvé.	
2Ir.	285,00	52.51	52,42	52,69
8Az	112,00	15,25	15,34	»
6Cl.	212,22	28,94	28,98	»
24H	24.00	3,30	»	»
$(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)Cl^2$	733,22	100,00	»	»

(1) Ces angles sont ceux que forment les faces entre elles ; les angles donnés dans la notation de Palmaër sont ceux que forment les normales aux faces.

Les déterminations cristallographiques extraites des travaux de Palmaër ont toutes été transformées dans le même système qui a été adopté partout dans la rédaction de cet ouvrage (*Voir les notes des pages* 168, 169, 182) (E. L.).

SULFATE CHLOROTÉTRAMINEIRIDIQUE

$$\begin{cases} [(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)SO^4 + 2H^2O] & (J.) \\ [(Cl^2.Ir.4AzH^3)^2SO^4 + 2H^2O] & (P.) \end{cases}$$

Préparation. — On triture le chlorure chlorotétramineiridique avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées de gaz chlorydrique, en ayant soin d'éviter l'échauffement de la masse ; on dilue la dissolution avec 2 ou 3 fois son volume d'eau; il y a une légère élévation de température, alors le tout se dissout, et par refroidissement le sel cristallise. On essore les cristaux, on les lave à l'alcool, on les fait recristalliser dans l'eau chaude, on les sèche à l'air avec du papier buvard.

Propriétés. — Ce sel cristallise sous formes d'écailles. Il est peu soluble dans l'eau froide. Il est neutre aux réactifs ; il dégage de l'ammoniaque par la calcination.

Analyse (*Sel anhydre*) :

	Calculé.		Trouvé.	
2Ir....	385,00	50,76	50,68	50,69
8Az....	112,00	14,76	14,44	»
4Cl....	141,48	18,68	18,16	»
SO^4...	96,00	12,65	13,26	»
24H....	24,00	3,15	»	»
$(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)SO^4$....	758,48	100,00	»	»

II. DÉRIVÉS PENTAMINEIRIDIQUES

$$\begin{cases} (M^2.Ir^2.10AzH^3)X^4 & (J.) \\ (M.\ Ir.\ 5AzH^3)X^2 & (P.) \end{cases}$$

Les dérivés pentamineiridiques, qui, lorsqu'on double leur formule brute, correspondent, termes pour termes, propriétés pour propriétés, aux dérivés purpuréochromiques, purpuréocobaltiques, et purpuréorhodiques, réprésentent la réaction principale, parmi celles qui s'établissent quand on fait réagir, à la température de 100°, l'ammoniaque concentrée sur un chlorure d'iridium, sesquichlorure ou tétrachlorure.

Ils sont représentés par les formules brutes :

$$\begin{matrix} (Ir^2.10AzH^3.X^6) & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.X^3) & (P.) \end{matrix}$$

dans lesquelles X^6 représente 6 éléments ou 6 groupements monovalents quelconques. Si les 6 éléments ou groupements sont identiques, 2 font partie du radical ammonié et ne peuvent en être chassés que par suite d'une destruction complète de la molécule, ou d'un changement complet dans sa constitution; les quatre autres peuvent être déplacées par d'autres éléments ou groupements, proportionnellement à la valeur respective de ceux-ci. De sorte que la formule brute $(Ir^2.10AzH^3.X^6)$ doit être écrite : $(X^2.Ir^2.10AzH^3)^{IV}X^4$. Or X^6 peut représenter plusieurs éléments ou groupements ; mais, quel qu'en soit le nombre, il y en aura toujours deux qui seront liés au groupement $(Ir^2.10AzH^3)$, de sorte que le dérivé pourra être écrit, les éléments monovalents M^2,N^2,X^2 allant toujours par paires, sous la forme suivante :

$$(M^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$$
$$(M^2.Ir^2.10AzH^3)X^2Y^2, \text{ etc.}$$

Supposons $M^2 = Cl^2$, ou $= Br^2$, ou $= I^2$, ou $= (AzO^3)^2$, nous pourrons établir quatre subdivisions parmi les dérivés pentaminés, savoir :

	Dérivés :			Palmaer.		Jorgensen.
A.	Chloropentamineiridiques :			$(Cl.Ir.5AzH^3)^{II}X^2$	—	$(Cl^2.\ Ir^2.10AzH^3)^{IV}X^4$
B.	Bromo	—	—	$(Br.Ir.5AzH^3)^{II}X^2$	—	$(Br^2.\ Ir^2.10AzH^3)^{IV}X^4$
C.	Iodo	—	—	$(I.Ir.5AzH^3)^{II}X^2$	—	$(I^2.\ Ir^2.10AzH^3)^{IV}X^4$
D.	Nitrato	—	—	$(AzO^3.Ir.5AzH^3)^{II}X^2$	—	$[(AzO^3)^2.Ir^2 10AzH^3]^{IV}X^4$

Pour démontrer l'exactitude de cette conception, prenons par exemple le chlorure $(Ir^2.10AzH^3.Cl^6)$. Traité à froid par l'oxyde d'argent récemment précipité Ag(OH), il échange seulement 4Cl contre 4 (OH) et donne un hydrate qui, neutralisé par l'acide bromhydrique ou par l'acide sulfurique, reproduit des sels ayant respectivement pour formules $(Ir^2.10AzH^3.Cl^2)Br^4$] et $(Ir^2.10AzH^3.Cl^2)(SO^4)^2$]; L'azotate d'argent, à froid, fait double décomposition entre $(AzO^3Ag)^4$ et Cl_4. et donne un azotate ayant pour formule $(Ir^2.10AzH^3.Cl^2.)4(AzO^3)$; l'acide sulfurique chasse seulement 4 atomes de chlore sous forme d'acide chlorhydrique et donne naissance à un sulfate : $[Ir^2.10AzH^3.Cl^2(SO^4)^2]$. On peut donc dire que sur les six atomes de chlore, deux font, avec l'iridium et l'ammoniaque, partie intégrante d'un radical tétravalent $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)^{IV}$, les quatre autres servant, au même titre que Br^4, que $(AzO^3)^4$, que $(SO^4)^2$, à satisfaire la valence du radical tétravalent $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)^{IV}$ et nous devrons écrire la formule de constitution du chlorure chloropentamineiridique :

$$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$$

En suivant la notation de Palmaer, c'est-à-dire en dédoublant la formule, on l'écrirait :

$$(Cl.Ir.5AzH^3)Cl^2$$

le radical $(Cl.Ir.5AzH^3)^{II}$ devenant divalent.

Un raisonnement identique s'appliquerait au bromure $(Ir^2.10AzH^3.Br^6)$, que nous écrirons : $(Br^2.Ir^2.10AzH^3)Br^4$ et que nous appellerons bromure bromopentamineiridique; à l'iodure $(Ir^2.10AzH^3.I^6)$; à l'azotate $[(Ir^2.10AzH^3(AzO^3)^6]$, et nous rangerons les dérivés pentamineiridiques en quatre classes.

A. Sels chloropentamineiridiques :		$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	ou	$(Cl.Ir.5AzH^3)X^2$
B. — bromo	— —	$(Br^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	ou	$(Br.Ir.5AzH^3)X^2$
C. — iodo	— —	$(I^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$	ou	$(I.Ir.5AzH^3)X^2$
D. — nitrato	— —	$[(AzO^3)^2.Ir^2.10AzH^3)X^4]$	ou	$[(AzO^3).Ir.5AzH^3)X^2]$

Il nous reste à citer un certain nombre de réactions analytiques qui sont communes à ces quatre classes de composés pentaminés.

Ils sont neutres aux réactifs colorés, sauf les azotites qui sont alcalins. Soumis à la calcination, ils se décomposent en iridium, ammoniaque, et sels ammoniacaux (ou en produits de décomposition de ceux-ci). Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, concentrés, donnent, dans leurs solutions, des précipités dans lesquels $Cl^4, Br^4, I^4, (AzO^3)^4$, saturent le radical chloro, bromo, ou iodopentamineiridique; le bichromate et le ferrocyanure de potassium, l'oxalate d'ammonium, les chlorures mercurique, aurique, platinique; le sesquichlorure et le tétrachlorure d'iridium, y donnent des précipités constitués par des sels doubles. Comme réactifs de séparation systématique : le ferricyanure de potassium, le phosphate de sodium avec ou sans addition d'ammoniaque, le pyrophosphate de sodium, n'y donnent aucun précipité; le dithionate de baryum les précipite tous.

Les sels pentamineiridiques sont détruits par l'eau régale à chaud; l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le sulfure d'ammonium, sont sans action sur leurs dissolutions.

A. SELS CHLOROPENTAMINEIRIDIQUES (1)

$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$ (*J.*)
$(Cl.Ir.5AzH^3)X^2$ (*P.*)

Les sels chloropentamineiridiques se préparent tous à l'aide du chlorure chloropentamineiridique $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$. Ils jouissent des propriétés générales des dérivés pentamineiridiques; ils précipitent par l'acide fluosilicique, ce qui les différencie des sels bromopentaminés et des sels nitratopentaminés.

(1) Palmaër, *loc. cit.*; et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 340.

CHLORURE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4 & (J.) \\ (Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)Cl^2 & (P.) \end{array} \right.$

Il a été découvert par Claus et étudié par Palmaër.

PRÉPARATION

On soumet à une ébullition prolongée une dissolution très peu acide de sesquichlorure d'iridium hydraté, additionnée d'un grand excès d'ammoniaque concentrée. On peut aussi employer le chlorure iridique qui se transforme, en présence de l'ammoniaque, en sesquichlorure. On pourrait également employer le sesquichlorure d'iridium anhydre et insoluble; mais l'attaque en est lente; les chloroiridites et les chloroiridates ont l'inconvénient d'introduire dans la réaction un chlorure alcalin étranger.

Cette réaction est, en réalité, très compliquée, et la formule :

$$Ir^2Cl^6 + 10AzH^3 = (Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$$

représente tantôt la réaction principale, tantôt une des réactions secondaires, suivant les conditions dans lesquelles on se place ponr effectuer cette préparation.

Si l'on opère à la pression atmosphérique soit en vase ouvert, soit dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, il se forme, outre le chlorure d'ammonium engendré par l'excès d'acide du chlorure d'iridium et un peu de sesquioxyde d'iridium produit de réaction secondaire, plusieurs autres composés, savoir :

1° Du chlorure chloropentamineiridique $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante ;

2° Une combinaison de ce chlorure avec le sesquichlorure d'iridium, qui a pour formule : $3[(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4] + 2Ir^2Cl^6$, et qui est très peu soluble dans l'eau bouillante.

Ces deux composés se précipitent par le refroidissement de la liqueur;

3° Un chlorure aquopentamineiridiqne $(Ir^2.10AzH^3,2H^2O)Cl^6$ très soluble dans l'eau et qui se transforme en chlorure chloropentamineiridique $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$ par la dessiccation;

4° Un chlorure chlorotétramineiridique $(Cl^4.Ir^2.8AzH^3)Cl^2$, très soluble dans l'eau froide.

Les deux derniers composés restent dans la dissolution.

Il semble qu'on pourrait recueillir sur un filtre les composés (1°) et (2°), ainsi que le sesquioxyde d'iridium, éliminer ce dernier en le dissolvant dans un peu d'acide chlorhydrique, et séparer les deux composés (1°) et (2°) par des cristallisations dans l'eau bouillante. Mais la combinaison (2°) se dissout un peu dans

ces conditions, et se reforme par le refroidissement, de sorte qu'en pratique ce procédé de préparation donne peu de rendement, surtout si l'on veut pousser la purification du produit à ses dernières limites.

Il est préférable d'opérer de la façon suivante :

On mélange une solution très peu acide de sesquicholure d'iridium avec un grand excès d'ammoniaque concentrée, on enferme le mélange dans des tubes scellés ou dans un autoclave, et on chauffe à la température de 100° pendant dix heures. Dans ces conditions, il ne se forme pas de chlorure hexamineiridique, celui-ci ne se formant que sous pression à la température de 140°. La combinaison du chlorure chloropentamineiridique avec le sesquichlorure d'iridium, le chlorure tétramineiridique, ainsi que le chlorure aquopentamineiridique ne prennent naissance qu'en quantités très faibles. Le rendement en chlorure chloropentamineiridique représente les 3/4 environ de la quantité théorique.

Pour purifier ce chlorure, on lui fait subir la série d'opérations suivantes.

1° On filtre la dissolution encore chaude pour séparer le sesquioxyde d'iridium ;

2° On évapore à siccité la liqueur filtrée et on chauffe pendant deux heures au bain-marie le résidu sec ; le chlorure aquopentamineiridique est détruit et transformé en chlorure chloropentamineiridique ;

3° On reprend le résidu sec par de l'eau froide légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique (qui élimine la silice provenant de l'attaque du verre) et on filtre ; la dissolution renferme le chlorure d'ammonium et le chlorure tétramineiridique ;

4° La partie insoluble ne renferme plus que le chlorure chloropentamineiridique et la combinaison de ce dernier avec le sesquichlorure d'iridium. On la traite par l'acide sulfurique concentré et refroidi. Le sel double n'est pas attaqué dans ces conditions, tandis que le chlorure est transformé en sulfate chloropentamineiridique très soluble. Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on délaie avec de l'eau froide de façon à redissoudre tout le sulfate, et on filtre ;

5° La solution filtrée et refroidie est additionnée de son volume d'acide chlorhydrique concentré ; il se forme un précipité de chlorure chloropentamineiridique ; celui-ci est recueilli sur un filtre, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'alcool, et enfin séché.

(Les cristaux sont quelquefois colorés en jaune rougeâtre, ce qui tient à ce qu'ils renferment une petite quantité de sesquichlorure d'iridium ; dans ce cas, on les dissout dans l'eau tiède, on ajoute une petite quantité d'une dissolution d'acide sulfhydrique et on porte à l'ébullition ; il se précipite du sulfure d'iridium, le chlorure chloropentamineiridique restant inaltéré. On chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, et on filtre ; si la liqueur filtrée est incolore, on la laisse refroidir, on l'additionne de son volume d'acide chlorhydrique concentré, on recueille et on lave le précipité comme l'a fait précédemment.)

PROPRIÉTÉS

Cristaux orthorhombiques, d'un blanc jaunâtre, isomorphes avec le sel purpuréocobaltique et le sel purpuréorhodique décrits par Thopsoë (*Journ. für. prackt. Chem.*, 1883, p. 441).

Ce sel est soluble dans 150,6 parties d'eau à + 13°,8. Poids spécifique moyen = 2,675. Volume moléculaire = 143,6. Conductibilité moléculaire = 255,5 à + 25°.

Il est précipité de ses dissolutions aqueuses par l'acide chlorhydrique concentré, par l'alcool. L'azotate d'argent, à froid, ne précipite que les 2/3 du chlore qu'il contient, soit 4 atomes sur 6. L'acide sulfurique concentré chasse ces 4 atomes de chlore sous forme d'acide chlorhydrique, et donne lieu à un échange entre $(SO^4)^2$ et $(Cl)^4$ pour former le sulfate chloropentamineiridique. L'oxyde d'argent lui enlève également à froid ces 4 atomes de chlore, pour donner l'hydrate chloropentamineiridique; mais la réaction ne porte que sur une partie du sel et la décomposition est incomplète; on obtient une décomposition donnant un plus grand rendement en employant les alcalis comme la potasse ou la soude à l'ébullition; mais alors il se forme le chlorure d'un dérivé aquopentaminé.

Sous l'influence de la chaleur rouge, il donne, comme produits de décomposition, de l'iridium, de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium.

Quelquefois ces cristaux sont colorés en rouge plus ou moins brunâtre ; c'est là une coloration accidentelle provenant d'un peu de chlorure d'iridium mélangé; il n'y a pas d'isomérie susceptible d'être constatée par quelque constante d'ordre physique.

Détermination cristallographique (Morton) :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0,9873 : 1 : 1,5527$

	Calculés.	Mesurés.
a^1a^1 (101) $(10\bar{1})$	115°, 6′	114°,42′
a^1a^1 (101) $(\bar{1}01)$	64°,54′	64°.52′
a^1h^1 (101) (100)	Fond.	*147°,33′
a^1p^1 (101) (001)	122°,27′	122°,23′
e^1e^1 (011) $(01\bar{1})$	Fond.	*114°,26′
g^3g^3 (120) $(\bar{1}20)$	126°,17′	125°,47′
g^3h^1 (120) (100)	116°,52′	117°, 2′
a^1e^1 (101) (011)	106°,54′	107°, 4′
a^1g^3 (101) (120)	112°,24′	112°,19′

(Morton, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 342.) (Voir la note de la p. 238.)

Analyse :

	Calculé.		Trouvé.	
2Ir	385,00	50,18	50,09	50,10
10Az	140,00	18,24	18,65	»
6Cl	212,22	27,66	27,89	»
30H	30,00	3,92	»	»
$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4$	767,22	100,00	»	»

CHLOROIRIDITE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$3[(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4 + 2(Ir^2Cl^6)]$ (*J.*)
$3[(Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)Cl^2 + 2IrCl^3]$ (*P.*)

Préparation. — On ajoute une dissolution de sesquichlorure d'iridium à une dissolution saturée à froid de chlorure chloropentamineiridique ; on évapore à siccité au bain-marie, de façon à rendre cristallin le précipité volumineux qui s'est formé précédemment.

Pour enlever le chlorure chloropentamineiridique et le sesquichlorure d'iridium non combinés, on traite le résidu ainsi desséché par l'acide sulfurique concentré; la réaction terminée, on dilue le mélange avec un peu d'eau, on jette le précipité insoluble sur un filtre et on le lave à l'eau froide.

Propriétés. — Poudre cristalline jaune brunâtre, insoluble dans l'eau, attaquable par l'acide sulfurique concentré, mais à partir seulement de la température de 110°.

BROMURE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Br^4$ (*J.*)
$(Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)Br^2$ (*P.*)

Préparation. — 1° On additionne d'un grand excès d'acide bromhydrique concentré une solution saturée à froid de chlorure chloropentamineiridique;

2° On sature par l'acide bromhydrique une dissolution d'hydrate chloropentamineiridique;

3° On précipite le sulfate chloropentamineiridique par une quantité calculée de bromure de baryum.

Le précipité est lavé à l'acide bromhydrique, puis à l'alcool, et séché à l'air.

Propriétés. — Prismes orthorhombiques, jaune paille, solubles dans 214 parties d'eau à + 15°, isomorphes avec les sels correspondants du cobalt et du rhodium.

Détermination cristallographique (Morton) :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0,9877 : 1 : 1,5296$

	Calculés.	Mesurés.
[a^1a^1 (101) (10$\bar{1}$)	Fond.	* 114°,1′
[a^1a^1 (101) ($\bar{1}$01)	65°,42′	65°,43′
[e^1e^1 (011) (01$\bar{1}$)	Fond.	* 113°,39′
[e^1e^1 (011) (0$\bar{1}$1)	66°,21′	66°, 8′
g^3g^3 (120) ($\bar{1}$20)	126°,19′	125°,55′
[g^3a^1 (120) (101)	112°,17′,5	112°,23′
[g^3a^1 (120) ($\bar{1}$0$\bar{1}$)	67°,42′,5	67°,33′
e^1a^1 (011) (101)	107°,16′	107°,12′
e^1a^1 (011) ($\bar{1}$0$\bar{1}$)	72°,44′	72°,38′

(Morton, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 348.)

IODURE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)I^4$ (*J.*)
$(Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)I^2$ (*P.*)

Préparation. — On précipite une dissolution de sulfate chloropentamineiridique par de l'iodure de baryum (préparé au moyen d'un excès d'acide iodhydrique et d'une quantité calculée de carbonate de baryum). La dissolution filtrée abandonne l'iodure par évaporation.

Propriétés. — Cristaux orthorhombiques jaunâtres, isomorphes des sels correspondants du chrome, du cobalt et du rhodium, solubles dans 104,5 parties d'eau à + 15°. Il dégage, par calcination, des vapeurs d'iode provenant de la décomposition de l'iodure d'ammonium.

Détermination cristallographique (Morton).

ORTHORHOMBIQUE :

$a : b : c ::: 0,9424 : 1 : 1,4220$

	Calculés.	Mesurés.
[a^1a^1 (101) (10$\bar{1}$)	112°,56′	112°,57′
[a^1a^1 (101) ($\bar{1}$01)	Fond.	* 67°, 4′
e^1e^1 (011) (0$\bar{1}$1)	Fond.	* 70°,14′
e^1a^1 (011) (101)	108°,32′	108°,30′

(Morton, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 347.)

HYDRATE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\begin{cases} (Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(OH)^4 & (J.) \\ (Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)(OH)^2 & (P.) \end{cases}$

Cet hydrate n'existe qu'en dissolution.

Pour le préparer, on triture avec de l'eau et de l'oxyde d'argent récemment précipité, le chlorure chloropentamineiridique. On obtient ainsi, après filtration, une dissolution jaunâtre; celle-ci est alcaline aux réactifs colorés, absorbe l'acide carbonique, déplace à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux, et donne, quand on la sature par un acide, un sel chloropentamineiridique $(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$.

Cet hydrate n'est stable qu'aux températures inférieures à 100°; une ébullition prolongée l'altère, lui fait perdre le chlore qu'il renferme, et le transforme en hydrate aquopentamine iridique $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6$. En effet, une solution ayant subi cette transformation, et étant saturée par de l'acide bromhydrique, donne du bromure bromopentamineiridique quand on l'évapore à sec. Jörgensen a donné, pour un phénomène semblable observé sur les sels de rhodium, une explication qui est applicable au cas présent. Voici la succession des réactions :

$$3[(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(OH)^4] + 6H^2O = 2[(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6] + (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)Cl^6$$

Hydrate chloropentamineiridique. — Hydrate aquopentamineiridique. — Chlorure aquopentamineiridique.

$$[(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6] + 6HBr = (Br^2.Ir^2.10AzH^3)Br^4 + 8H^2O$$

Hydrate aquopentamineiridique — Bromure bromopentamineiridique.

En faisant bouillir le chlorure chloropentamineiridique avec de la potasse ou de la soude, on obtient d'abord l'hydrate chloropentamineiridique :

$$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)Cl^4 + 4KOH = [(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(OH)^4] + 4NaCl$$

puis l'hydrate aquopentamineiridique :

$$[Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(OH)^4] + 2KOH + 2H^2O = [(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6] + 2KCl.$$

Cette réaction trouvera son application à propos des dérivés aquopentamineiridiques, et des dérivés que l'on peut obtenir, avec ceux-ci, par perte d'eau.

SULFATE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\begin{cases} [(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(SO^4)^2 + 4H^2O] & (J.) \\ [(Cl\ Ir.\ 5AzH^3)(SO)^4 + 2H^2O] & (P.) \end{cases}$

Préparation. — On triture le chlorure chloropentamineiridique avec de l'acide sulfurique concentré, tant qu'il se dégage de l'acide chlorbydique; on dilue

alors la masse avec de l'eau. Le corps qui a pris naissance est un sulfate acide; on l'additionne d'eau en quantité suffisante pour qu'il se dissolve, et qu'il ne se précipite plus par refroidissement. On ajoute alors à la liqueur deux à trois fois son volume d'alcool; si la solution est froide, le sulfate neutre qui se précipite est amorphe; si elle est chaude, il se dépose à l'état cristallin; on le jette sur un filtre, on le lave à l'alcool, puis on l'essore et on le sèche.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, d'un jaune clair, solubles dans 134,5 parties d'eau à + 15°.

Détermination cristallographique (Brögger) :

MONOCLINIQUE

$a : b : c :: 1.1984\ 1 : 0.74813$

$\beta = 84°\,48'\,30''$

	Calculés.	Mesurés.
mm (110) ($\bar{1}$10)	Fond.	* 100°, 5'
mo[1] (110) (101)	Fond.	* 112°, 0'
ma[1] (110) (10$\bar{1}$)	Fond.	* 102°,48',5
a[1]*o*[1] ($\bar{1}$01) (101)	124°,8'	124°, 6'

(Brögger, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 352.) (Voir la note de la p. 238.)

Analyse :

	Calculé.		Trouvé.	
2Ir...	385,00	47,08	47,03	»
10Az...	140,00	17,12	17,52	»
2Cl...	70,74	8,65	8,75	»
2S....	64,00	7,82	7,56	»
30H + 8O....	157,68	19,33	»	»
$(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(SO^4)^2$...	817,42	100,00	»	»
$4H^2O$...	71,84	8,09	7,92	7,98

On a vu plus haut que, dans la première phase de la préparation du sulfate neutre chloropentamineiridique, il se formait des cristaux. Palmaër considère ceux-ci comme un sulfate acide. En tenant compte des analogies qu'il présente avec les sels correspondants de chrome, de cobalt, et de rhodium, et, en se basant sur le dosage de l'acide sulfurique ainsi que sur celui de l'eau, Palmaër lui attribue la formule :

$$\begin{cases} 4\,[(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(SO^4)^2] + 6SO^4H^2 + 6H^2O. & (J.) \\ 4\,[(Cl.Ir.\ 5AzH^3)SO^4] + 3SO^4H^2 + 3H^2O & (P.) \end{cases}$$

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau, et décomposable par elle.

AZOTITE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} [(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(AzO^2)^4] & (J.) \\ [(Cl.\ Ir.\ \ 5AzH^3)(AzO^2)^2] & (P.) \end{array} \right.$

Préparation. — On dissout 1 partie de chlorure chloropentamineiridique dans 200 parties d'eau, on ajoute à la solution tiède une quantité d'azotite d'argent calculée de façon à précipiter seulement les 2/3 du chlore contenu dans le chlorure; on filtre et on évapore doucement.

Propriétés. — Prismes orthorhombiques, jaunes, longs parfois de 1 centimètre, isomorphes avec les sels correspondants du chrome, du cobalt et du rhodium; il est soluble dans 3 parties d'eau à la température ordinaire. La chaleur ne l'altère qu'à partir de 180°.

Les acides le décomposent en dégageant des composés oxygénés de l'azote.

Cl.......	Calculé = 8,73 p. 100	Trouvé = 8,97 p. 100

Détermination cristallographique (Morton) :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0,9651 : 1 : 1.5350$

	Calculés.	Mesurés.
a^1a^1 (101) ($\bar{1}01$)..................	Fond.	* 64°,19′
e^1e^1 (011) ($0\bar{1}1$)..................	Fond.	* 66°,10′
a^1e^1 (101) (011)..................	106°,54′	107°,10′

(Morton, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 351.)

AZOTATE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} [(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(AzO^3)^4] & (J.) \\ [(Cl.\ Ir.\ \ 5AzH^3)(AzO^3)^2] & (P.) \end{array} \right.$

Ce sel se prépare : 1° par double décomposition entre le sulfate chloropentamineiridique et l'azotate de baryum ; 2° en précipitant la solution du chlorure chloropentamineiridique par un excès d'acide azotique concentré.

Il se présente sous forme de cristaux d'un blanc jaunâtre, groupés en étoiles.

Sous l'influence de la chaleur, il détone avec dégagement de chaleur et de lumière.

Il est soluble dans 51,5 parties d'eau à 15°.

Ir..........	Calculé = 44,10 p. 100	Trouvé = 43,92 p. 100
Az..........	Calculé = 22,43 —	Trouvé = 22,55 —
Cl..........	Calculé = 8,10 —	Trouvé = 8,29 —

DITHIONATE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Cl^2.Ir.10AzH^3)(S^2O^6)^2 + 2H^2O & (J.) \\ (Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)(S^2O^6) + H^2O & (P.) \end{array} \right.$

Une solution saturée à froid de chlorure chloropentamineiridique est additionnée d'un grand excès de dithionate de baryum; les cristaux se déposent de suite; mais on attend quelques heures; on les jette sur un filtre, et on les lave à l'eau froide. On les fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Cristaux blancs qui se présentent sous forme de prismes hexagonaux. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans 60 parties d'eau bouillante.

OXALATE CHLOROPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} [(Cl^2.Ir^2.10AzH^3)(C^2O^4)^2] & (J.) \\ [(Cl.\ Ir.\ 5AzH^3)(C^2O^4)] & (P.) \end{array} \right.$

On ajoute un grand excès d'oxalate neutre d'ammonium à une dissolution saturée à froid d'azotate chloropentamineiridique ; on évapore à siccité ; on reprend le résidu par de petites quantités d'eau à la fois pour en éliminer le nitrate et l'oxalate d'ammonium ; la partie non dissoute est traitée par l'eau chaude qui dissout l'oxalate chloropentamineiridique, et qui l'abandonne par refroidissement.

Fines aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

B. SELS BROMOPENTAMINEIRIDIQUES [1]

$\left\{ \begin{array}{ll} (Br^2.Ir^2.10AzH^3)X^4 & (J.) \\ (Br.\ Ir.\ 5AzH^3)X^2 & (P.) \end{array} \right.$

Si les sels chloropentamineiridiques peuvent être préparés directement à partir du sesquichlorure ou du tétrachlorure d'iridium, il n'en est pas de même pour les sels bromopentamineiridiques; on est obligé d'employer pour leur préparation une voie détournée.

On a vu plus haut que l'oxyde d'argent transforme, à froid, le chlorure chloropentamine iridique en hydrate chloropentamineiridique, et que cet hydrate se transforme lui-même, sous l'influence de la chaleur, en un mélange d'hydrate aquopentamineiridique et de chlorure aquopentamineiridique. On ne peut donc, par l'intermédiaire de l'oxyde d'argent, éliminer du chlorure chloropentamineiridique, d'une façon pratique, tout le chlore qu'il renferme.

On réussit mieux en faisant bouillir pendant longtemps, avec de la potasse ou de la soude, le chlorure chloropentamineiridique : celui-ci se transforme entiè-

(1) Palmaër, *loc. cit.*, et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 359.

rement en chlorure alcalin et hydrate aquopentamineiridique; on verra la préparation détaillée de cet hydrate à propos des sels aquopentaminés.

On commence donc par préparer l'hydrate aquopentamineiridique, puis on le sature par de l'acide bromhydrique ; en obtient ainsi le bromure aquopentamineiridique ; or celui-ci, étant chauffé, perd 2 molécules d'eau et se transforme en bromure bromopentamineiridique :

$$(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)Br^6 - 2H^2O = (Br^2.Ir^2.10AzH^3)Br^4.$$

Ce bromure sert à son tour à préparer les autres sels bromopentamineiridiques.

Les sels bromopentamineiridiques possèdent les propriétés analytiques générales des sels chloropentamineiridiques, sauf qu'ils ne précipitent point par l'acide fluosilicique.

BROMURE BROMOPENTAMINEIRIDIQUE

$(Br^2.Ir^2.10AzH^3)Br^4$ (*J.*)
$(Br.\ Ir.\ 5AzH^3)Br^2$ (*P.*)

Préparation. — On évapore à siccité la solution de bromure aquopentamineiridique préparée comme on l'a vu plus haut, puis on maintient le résidu sec à la température du bain-marie pendant deux heures environ. On le traite alors par de l'acide bromhydrique dilué afin d'enlever le bromure de sodium qu'il renferme, puis par l'alcool pour éliminer l'acide bromhydrique ; enfin, on l'essore et on le sèche.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, jaunâtres, solubles dans 252 parties d'eau à + 12°,5, isomorphes avec les sels correspondants du cobalt, du chrome et du rhodium. Poids spécifique = 3,245 à + 16°,5. Volume moléculaire = 159,7.

Ir.......	Calculé = 37,26 p. 100.	Trouvé = 37,29 p. 100
Br......	Calculé = 46,28 —	Trouvé = 46,06 —

Détermination cristallographique (Morton) :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0,9752 : 1 : 1,5687$

	Calculés.	Mesurés.
a^1a^1 (101) ($\bar{1}01$)..............	Fond.	* 63°,44′
e^1e^1 (011) ($0\bar{1}1$)..............	Fond.	* 65°, 2′

(Morton, *in* Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 362.)

AZOTITE BROMOPENTAMINEIRIDIQUE

$\begin{cases} [(Br^2.Ir^2.10AzH^3)(AzO^2)^4] & (J.) \\ [(Br.\ Ir.\ 5AzH^3)(AzO^2)^2] & (P.) \end{cases}$

On l'obtient, comme l'azotite chloropentamineiridique, par double décomposition entre le bromure bromopentamineiridique et l'azotite d'argent employé en quantité calculée.

Grands prismes jaunes, solubles dans 17,9 parties d'eau à + 18°, isomorphes avec les sels correspondants du cobalt, du chrome et du rhodium.

Leur solution est alcaline ; ils sont décomposables par l'acide sulfurique avec dégagement de composés oxygénés de l'azote.

Az.........	Calculé = 21,81 p. 100	Trouvé = 22,01 p. 100
Br.........	Calculé = 17,75 —	Trouvé = 18,30

Détermination cristallographique :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0{,}969 : 1 : 1{,}535$

	Calculés.	Mesurés.
a^1a^1 (101) (10$\bar{1}$)...........	Fond.	* 115°,28',5
e^1e^1 (011) (0$\bar{1}$1)...........	Fond.	* 66°,10'
a^1e^1 (101) (01$\bar{1}$)...........	73°, 3'5	73°,18' (Moyenne)
me^1 (110) (01$\bar{1}$)...........	125°,40'	125°,47'.5
ma^1 (110) (10$\bar{1}$)...........	127°,23 5	127°,53'

(Palmaër, *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 363.)

SULFATE BROMOPENTAMINEIRIDIQUE

$\begin{cases} [(Br^2.Ir^2.10AzH^3)(SO^4)^2] + 2H^2O & (J.) \\ [(Br.\ Ir.\ 5AzH^3)(SO^4) + H^2O & (P.) \end{cases}$

On le prépare, comme le sulfate chloropentamineiridique, au moyen du bromure bromopentamineiridique et de l'acide sulfurique concentré.

Prismes jaunes, brillants, assez solubles dans l'eau. Il cristallise avec 2 molécules d'eau (le sulfate chloropentamineiridique en retient quatre.)

SO^4........	Calculé = 21,14 p. 100	Trouvé = 20,99 p. 100
H^2O........	Calculé = 3,81 —	Trouvé = 3,84 —

C. SELS IODOPENTAMINEIRIDIQUES (1)

$\{ (I^2.Ir^2.10AzH^3)X^4$ (*J.*)
$\{ (I.\ Ir.\ 5AzH^3)X^2$ (*P.*)

On les prépare comme les sels bromopentamineiridiques, en chauffant, pour leur faire perdre 2 molécules d'eau, les sels aquopentamineiridiques. On ne connaît qu'un seul représentant de cette classe de corps, c'est l'iodure iodopentamineiridique. Celui-ci possède les propriétés analytiques générales des dérivés pentaminés.

IODURE IODOPENTAMINEIRIDIQUE

$\{ (I^2.Ir^2.10AzH^3)I^4$ (*J.*)
$\{ (I.\ Ir.\ 5AzH^3)I^2$ (*P.*)

Préparation. — On le prépare, comme le bromure bromopentamineiridique, en neutralisant par l'acide iodhydrique la solution d'hydrate aquopentamineiridique, et évaporant ensuite la dissolution à siccité au bain-marie. On traite le résidu par l'eau; le sel qui est peu soluble n'est pas dissous par l'eau; on le jete sur un filtre; on le lave à l'alcool et on le séche dans un courant d'air sec.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, jaune citron, solubles dans 770 parties d'eau à + 14°, et dans 50 parties d'eau bouillante; ils sont isomorphes avec les sels correspondants du cobalt, du chrome et du rhodium. Poids spécifique = 3,586 à + 15°,5. Volume moléculaire = 183,8. Le ferricyanure de potassium ne précipite pas leur dissolution.

Détermination cristallographique :

ORTHORHOMBIQUE

$a : b : c :: 0,993 : 1 : 1,552$

	Calculés.	Mesurés.
[a^1a^1 (101) ($\bar{1}01$)	Fond.	* 114°,47′
[a^1p ($10\bar{1}$) ($00\bar{1}$)	120°,37′	122°,45′,5
e^1e^1 (011) ($01\bar{1}$)	Fond.	* 114°,25′,5

D. SELS NITRATOPENTAMINEIRIDIQUES (2)

$\{ [(AzO^3)^2.Ir^2.10AzH^3]X^4$ (*J.*)
$\{ [(AzO^3).\ Ir.\ 5AzH^3]X^2$ (*P.*)

Ces sels se préparent comme les sels bromo et iodopentamineiridiques, en soumettant à la chaleur un sel aquopentaminé.

(1) Palmaër, *loc. cit.*, et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 364.
(2) Palmaër, *loc. cit.*, et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 366.

Ils possèdent les propriétés analytiques générales des sels pentaminés, sauf qu'ils ne précipitent pas par l'acide fluosilicique.

On ne connaît qu'un seul représentant de cette catégorie de composés; c'est l'azotate nitratopentamineiridique.

AZOTATE NITRATOPENTAMINEIRIDIQUE

$$\begin{cases} [(AzO^3)^2.Ir^2.10AzH^3](AzO^3)^4 & (J.) \\ [(AzO^3).\ Ir.\ \ 5AzH^3](AzO^3)^2 & (P.) \end{cases}$$

On chauffe à 100°, pendant deux heures environ, l'azotate aquopentamineiridique. On traite par l'eau le résidu refroidi, et on l'additionne d'acide azotique concentré.

L'azotate se précipite sous forme d'une poudre cristalline blanche. Il est soluble dans 349 parties d'eau à + 16°, et dans 40 parties d'eau bouillante. Poids spécifique = 2,510 à 18°,5. Volume moléculaire = 185,0 à + 18°,5.

Az......... Calculé = 24,17 p. 100 Trouvé = 24,31 p. 100

III. — DÉRIVÉS AQUOPENTAMINEIRIDIQUES (1)

$$\begin{cases} [(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6] & (J.) \\ [(Ir.\ \ 5AzH^3.\ H^2O)X^3] & (P.) \end{cases}$$

Les dérivés aquopentamineiridiques correspondent, à tous les points de vue, aux dérivés aquopentaminés du chrome, du cobalt et du rhodium, qui portent les noms de sels roséochromiques, roséocobaltiques, roséorhodiques.

Comme eux, ils ont pour formule générale :

$$\begin{cases} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6 & (J.) \\ (Ir.\ \ 5AzH^3.\ H^2O)X^3 & (P.) \end{cases}$$

Sur les 6 ou les 3 éléments monovalents (suivant la nomenclature employée) qu'ils renferment, aucun d'eux n'est lié au radical $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)^{VI}$. Celui-ci est hexavalent. En effet, le nitrate d'argent enlève à froid, les 6 atomes de chlore du chlorure aquopentamineiridique $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)Cl^6$, pour donner l'azotate correspondant $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)(AzO^3)^6$, et, réciproquement, ce chlorure traité par l'acide azotique concentré échange 6Cl contre $6AzO^3$ pour donner ce même azotate.

Ces dérivés perdent facilement $2H^2O$ et se transforment plus ou moins rapide-

(1) Palmaer, *loc. cit.*, et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 368.

ment en dérivés pentaminés, lorsqu'on les maintient à l'état sec, à une température de 100°, pendant deux ou trois heures :

$$(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6 - 2H^2O = (X^2.Ir^2.10AzH^3)X^4.$$

Les dérivés pentaminés se forment même lorsqu'on chauffe les dissolutions concentrées des dérivés aquopentaminés ; la transformation s'effectue assez rapidement avec le chlorure, le bromure et le nitrate aquopentaminés (au bout de quelques minutes d'ébullition) ; elle est beaucoup plus lente avec l'iodure (une à deux heures d'ébullition). Cette réaction est réversible : ainsi, les sels pentaminés, mis en dissolutions concentrées et soumis à l'ébullition, peuvent se transformer en dérivés aquopentaminés ; pour le bromure et l'iodure, la transformation est lente ; pour le nitrate, elle est assez rapide (une heure environ d'ébullition); pour le chlorure, elle commence dès la température ordinaire, et peut être rendue manifeste au bout de trois mois environ.

Mais ces transformations inverses ne sont jamais complètes, de sorte que les sels pentaminés et les sels aquopentaminés, lorsqu'ils sont mis en solutions aqueuses, se trouvent toujours dans un état d'équilibre mobile :

$$(X^2.Ir^2.10AzH^3)X^4 + 2H^2O \rightleftarrows (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6.$$

Les quantités relatives de l'un ou de l'autre de ces sels dépendent tout d'abord de la nature du sel employé, et ensuite, pour un même sel, de la concentration des solutions, de la durée de la réaction, et de la température à laquelle cette réaction s'effectue.

Au point de vue analytique, voici les réactions qui les caractérisent :

Leurs solutions sont neutres aux réactifs colorés.

L'acide chlorhydrique et l'acide azotique en précipitent le chlorure ou le nitrate correspondant ; le bichromate de potassium, le ferricyanure de potassium, les chlorures aurique et platinique, le sesquichlorure et le tétrachlorure d'iridium, donnent dans leurs solutions des précipités microcristallins de sels doubles. Ils se différencient des dérivés pentaminés, en ce qu'ils précipitent par le ferricyanure de potassium (aiguilles prismatiques rouge brun) et par le pyrophosphate de sodium (précipité soluble dans un excès de réactif et se réformant ensuite). En outre, comme ils ne précipitent ni par le dithionate de baryum, ni par le phosphate de sodium même après addition d'ammoniaque, ces réactions les différencient des dérivés hexaminés, qui précipitent, comme eux, par le ferricyanure de potassium et par le pyrophosphate de sodium.

Les dérivés aquopentaminés prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque bouillante sur les chlorures d'iridium. Mais comme, en raison de leur peu de stabilité, ils se transforment facilement en dérivés pentaminés, ils sont toujours mélangés à d'autres dérivés dont on ne peut les séparer. On les prépare en saturant, à des températures très basses, l'hydrate aquopentamineiridique par l'acide correspondant.

CHLORURE AQUOPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,Cl^6 & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.2H^2O)\,Cl^3 & (P.) \end{array} \right.$

PRÉPARATION

On introduit dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant une dissolution d'hydrate aquopentamineiridique ; lorsque celle-ci est congelée, on y ajoute peu à peu de l'acide chlohrydrique fumant (à 30 p. 100) ; sous l'influence de la chaleur développée par la réaction, la masse se liquéfie peu à peu ; puis, à mesure que le sel se forme, elle se prend en masse, si l'on a soin de maintenir la température au-dessous de 0°. La masse cristalline est alors essorée à la trompe dans un entonnoir entouré de glace, puis lavée successivement à l'acide chlohydrique (à 20 p. 100), à l'alcool, à l'éther, et enfin séchée dans un courant d'air. En raison de la grande solubilité du chlorure, il est bon d'employer certaines proportions dans les dissolvants : la solution de l'hydrate aquopentamineiridique, provenant de 5 grammes de chlorure pentamineiridique, doit occuper un volume de 50 centimètres cubes et on doit y ajouter un volume d'acide chlorhydrique égal à 30 centimètres cubes. Les liquides employés aux lavages doivent être préalablement refroidis. On peut purifier le sel en le redissolvant dans l'eau, le reprécipitant par un volume d'acide chlohrydrique fumant égal à celui de la dissolution, et enfin en le lavant et en l'essorant comme ci-dessus.

PROPRIÉTÉS

Il se présente sous forme d'un amas de cristaux blancs aciculaires. Il est soluble dans 1,2 à 1,5 partie d'eau, à la température ordinaire. Sous l'influence de la chaleur, il se transforme en chlorure aquopentamineiridique, en perdant 2 molécules d'eau.

Ir.....	Calculé = 47,95 p. 100	Trouvé = 47,90	47,94	p. 100
H^2O...	Calculé = 4,47 —	Trouvé = 4,47	—	p. 100

CHLOROIRIDITE DE CHLORURE AQUOPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} [(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,Cl^6 + Ir^2Cl^6] & (J.) \\ [(Ir.\ 5AzH^3.\ H^2O)\,Cl^3 + Ir\ Cl^3] & (P.) \end{array} \right.$

On dissout 1 partie de chlorure aquopentamineiridique dans 100 parties d'acide chlorhydrique dilué ; on ajoute une fois et demie la quantité théorique de sesquichlorure d'iridium.

On lave le précipité à l'eau, à l'alcool, à l'éther, et on sèche à l'air.

C'est un corps microcristallin, d'aspect gris jaunâtre. Il est insoluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque qu'au-dessus de 100°.

BROMURE AQUOPENTAMINEIRIRIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,Br^6 & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.\ H^2O)\,Br^3 & (P.) \end{array} \right.$

On le prépare, comme le chlorure aquopentamineiridique, en employant les mêmes proportions des corps réagissants, et les mêmes volumes de dissolvant; l'acide bromhydrique employé doit renfermer 50 p. 100 de HBr.

C'est un corps microcristallin, d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est soluble dans 4 parties d'eau à la température ordinaire.

IODURE AQUOPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,I^6 & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.2H^2O)\,I^3 & (P.) \end{array} \right.$

On le prépare, comme le chlorure et le bromure correspondants, mais en employant, pour les mêmes proportions d'hydrate aquopentamineiridique, 38 centimètres cubes d'acide iohydrique à 50 p. 100.

C'est une poudre cristalline, légèrement jaunâtre, soluble dans 15 parties d'eau, à la température ordinaire.

HYDRATE AQUOPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,(OH)^6 & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.\ H^2O)\,(OH)^3 & (P.) \end{array} \right.$

Ce corps n'est connu qu'en dissolution.

On le prépare en soumettant à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 5 grammes de chlorure choloropentamineiridique dissous dans 58 centimètres cubes d'eau, avec 3gr,30 d'hydrate de potasse (à 80 p. 100 de KOH); l'opération doit durer cinq heures environ. On filtre pour séparer une petite quantité d'hydrate ($Ir^2O^3.H^2O$), qui a pris naissance par suite de la décomposition d'une petite quantité de sel, décomposition rendue sensible par une légère odeur d'ammoniaque.

La solution ainsi obtenue est brunâtre. Saturée à froid par un acide, elle donne un sel aquopentamineiridique facile à différencier des autres dérivés aminés.

AZOTATE AQUOPENTAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.10AzH^3.2H^2O)\,(AzO^3)^6 & (J.) \\ (Ir.\ 5AzH^3.\ H^2O)\,(AzO^3)^3 & (P.) \end{array} \right.$

PRÉPARATION

1° On sature la dissolution de l'hydrate aquopentamineiridique avec un égal volume d'acide azotique à 30 p. 100; on opère comme on l'a vu pour le chlorure correspondant;

2° On dissout 1 partie de chlorure aquopentamineiridique dans 3 parties d'eau; on refroidit la solution dans un mélange de glace et de chlorure de sodium, puis on y ajoute 3 parties d'acide azotique à 30 p. 100; en essore; on lave à l'acide azotique, à l'alcool, à l'éther; on sèche dans un courant d'air sec.

PROPRIÉTÉS

C'est un corps blanc, qui se présente sous forme de cristaux microscopiques. Il est soluble dans 10 parties d'eau à 17°. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose brusquement, avec explosion et dégagement de lumière.

Az......	Calculé = 23,26 p. 100	Trouvé = 23,40	—	p. 100
H^2O......	Calculé = 3,73 —	Trouvé = 3,88,	3,74	p. 100

IV. DÉRIVÉS HEXAMINEIRIDIQUES (1)

Ces dérivés correspondent en tous points aux dérivés hexaminés du chrome, du cobalt et du rhodium, qui portent les noms de sels lutéochromiques, lutéocobaltiques et lutéorhodiques.

Ils ont, comme eux, pour formule générale :

$$\begin{cases} (Ir^2.12AzH^3)X^6 & (J.) \\ (Ir.\ 6AzH^3)X^3 & (P.) \end{cases}$$

Dans cette formule, X représente un élément monovalent quelconque, et les 6 atomes de cet élément peuvent être déplacés par six autres éléments monovalents, trois éléments divalents, etc.; en un mot, aucun d'eux n'est lié au radical $(Ir^2.12AzH^3)^{VI}$ qui est hexavalent comme le radical aquopentamine iridique. En effet, si l'on traite, même à froid, le chlorure hexamineiridique par l'azotate d'argent, les 6 atomes de chlore passent à l'état de chlorure d'argent, et il se forme un azotate hexamineiridique. Réciproquement, l'azotate hexamineiridique traité par l'acide bromhydrique concentré se transforme intégralement, par suite de l'échange de $6AzO^3$ contre 6Br, en bromure hexamineiridique. Enfin, l'oxyde d'argent humide enlève au chlorure hexamineiridique ses 6 atomes de chlore, et l'hydrate hexamineiridique qui prend ainsi naissance, étant neutralisé par les acides, donne des dérivés hexaminés qui correspondent à ces acides. Sous ce rapport, ils ressemblent aux dérivés aquopentaminés $(Ir^2.10AzH^3.2H^2O)X^6$; mais ils en diffèrent en ce sens qu'ils sont plus stables, et qu'ils ne peuvent, par perte de $2AzH^3$, se transformer en dérivés pentaminés, comme le font les dérivés aquopentaminés, qui, par perte de $2H^2O$ se transforment en dérivés pentaminés.

Les dérivés hexamineiridiques prennent naissance lorsqu'on fait réagir

(1) Palmaer, *loc. cit.*, et *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 376.

l'ammoniaque concentrée sur un dérivé pentaminé, en opérant à la température de 140°, et sous pression, en vase clos.

Ils sont solubles dans l'eau, et leur solution est neutre aux réactifs colorés. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, fluosilicique, concentrés, les précipitent de leurs dissolutions en donnant les chlorures, bromures, etc., correspondants. Le chromate neutre et le bichromate de potassium, le dithionate de baryum, les chlorures aurique, mercurique et platinique, le sesquichlorure et le tétrachlorure d'iridium, le ferrocyanure de potassium, précipitent leurs dissolutions, en donnant des cristaux microscopiques de sels doubles. Le phosphate de sodium additionné d'ammoniaque, le pyrophosphate de sodium et le ferricyanure de potassium, forment avec eux des combinaisons cristallisées peu solubles dans l'eau ; ces trois réactifs servent à les différencier des dérivés tétraminés et des dérivés aquopentaminés. La combinaison avec le pyrophosphate de sodium, en particulier, sert à les séparer pratiquement d'avec les dérivés pentaminés ; quant au précipité que le dithionate de baryum forme avec eux, précipité qui est soluble dans un excès de réactif et qui se précipite de nouveau sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il peut servir à les différencier qualitativement d'avec les dérivés pentaminés. Vis-à-vis des acides, les dérivés hexamineiridiques sont beaucoup moins stables que les dérivés hexaminerhodiques ou lutéorhodiques, mais plus stables que les dérivés hexaminés du chrome et du cobalt. C'est l'azotate hexamineiridique, dont on verra plus loin la préparation, qui sert de point de départ pour l'obtention de tous les dérivés hexamineiridés.

CHLORURE HEXAMINEIRIDIQUE

$(Ir^2.12AzH^3)Cl^6$ (*J.*)
$(Ir.\ 6AzH^3)Cl^3$ (*P.*)

PRÉPARATION

L'acide chlorhydrique concentré ne transformant que partiellement l'azotate hexamineiridique en chlorure, il est préférable, au point de vue du rendement, d'opérer de la façon suivante :

On dissout 1 partie d'azotate hexamineiridique dans de l'eau, on y ajoute 10 parties d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, et on évapore à sec au bain-marie ; le résidu est, à trois reprises différentes, arrosé d'acide chlorhydrique et évaporé à sec. On reprend ce résidu par 10 parties d'eau, et on précipite cette dissolution par 15 parties d'acide chlorhydrique fumant, en opérant à la température de la glace fondante. Les cristaux obtenus sont lavés successivement à l'acide chlorhydrique, à l'alcool et à l'éther, et séchés dans un courant d'air sec.

PROPRIÉTÉS

Ce sel, par cristallisation lente dans l'eau, se présente sous forme de grands prismes hexagonaux, aplatis, incolores. Il est soluble dans 4 à 5 parties d'eau à la température ordinaire.

Détermination cristallographique :

CLINORHOMBIQUE

$$a : b : c :: 0,5843 : 1 : 0,6502$$

$$\beta = 57°,31'$$

Palmaër le considère comme isomorphe avec le chlorure lutéocobaltique, et il admet que les paramètres sont les mêmes que ceux qui ont été donnés pour ce dernier sel par Klein (*Liebig's Annalen*, t. CLXVI, p. 188; — 1873). (*Voir la note de la page* 238.)

Analyse :

	Calculé.		Trouvé.
2Ir.......	385,00	48,05	48,01
12Az.......	168,00	20,96	21,13
6Cl.......	212,22	26,50	26,67
36H.......	36,00	4,49	»
$(Ir^2.12AzH^3)Cl^6$.......	801,22	100,00	»

CHLOROIRIDITE DE CHLORURE HEXAMINEIRIDIQUE

$(Ir^2.12AzH^3)Cl^6 + Ir^2Cl^6]$ (*J.*)
$(Ir.\ 6AzH^3)Cl^3 + IrCl^3]$ (*P.*)

On dissout 1 partie de chlorure hexamineiridique dans 400 parties d'acide chlorhydrique dilué et bouillant, puis l'on y ajoute une dissolution chaude renfermant une fois et demie la quantité calculée de sesquichlorure d'iridium; on maintient au bain-marie pendant une heure. Le précipité qui est primitivement volumineux se tasse; on le jette sur un filtre, on le lave successivement à l'eau froide, à l'alcool, à l'éther; on l'essore et on le sèche.

C'est un corps cristallin, gris jaunâtre, se présentant au microscope sous forme de tables carrées, réunies en croix rectangulaires. Il est isomorphe avec le chloroiridite de chlorure pentamineiridique.

Il est assez stable; l'acide sulfurique concentré ne l'attaque qu'à partir de 190°.

BROMURE HEXAMINEIRIDIQUE

$(Ir^2.12AzH^3)Br^6$ (*J.*)
$(Ir.\ 6AzH^3)Br^3$ (*P.*)

Préparation. — On le prépare en précipitant, par 10 centimètres cubes d'acide bromhydique à 50 p. 100, une solution de 1 gramme de nitrate hexamineiridique faite avec 70 centimètres cubes d'eau. Le précipité cristallin est lavé à l'acide bromhydrique, à l'alcool et à l'éther, puis séché dans un courant d'air.

Propriétés. — Ce sel cristallise en primes hexagonaux aplatis, semblables aux cristaux du chlorure correspondant. Il est soluble dans 20 à 30 parties d'eau, à la température ordinaire.

IODUREHEXAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.12AzH^3)I^6 & (J.) \\ (Ir.\ 6AzH^3)Ir^3 & (P.) \end{array} \right.$

Préparation. — L'acide iodhydrique, en réagissant sur une dissolution de nitrate hexamineiridique, donne un précipité qui renferme bien l'iodure correspondant, mais qui est mélangé de nitrate.

Pour préparer l'iodure pur, on sature par l'acide iodhydrique à 10 p. 100 de HI, une dissolution concentrée d'hydrate hexamineiridique. Le précipité, qui est assez volumineux, est essoré, puis lavé à l'alcool et séché.

Propriétés. — Le précipité microcristallin primitivement formé est presque incolore : il apparaît comme un mélange de tables hexagonales et d'octaèdres; une fois recristallisé dans l'eau, il se montre sous forme de tables prismatiques et de pyramides incolores. Il est soluble dans 90 parties d'eau à + 18°.

HYDRATE HEXAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.12AzH^3)(OH)^6 & (J.) \\ (Ir.\ 6AzH^3)(OH)^3 & (P.) \end{array} \right.$

Lorsqu'on triture le chlorure hexamineiridique avec un peu d'eau et 3 fois la quantité théorique d'oxyde d'argent, et qu'on filtre pour éliminer l'oxyde d'argent employé en excès ainsi que le chlorure d'argent formé dans la réaction, on obtient un liquide qui renferme en solution l'hydrate hexamineiridique.

Ce liquide, qui est incolore et alcalin aux réactifs colorés, déplace à froid l'ammoniaque de ses combinaisons, et attire l'acide carbonique de l'air; saturé par les acides chlorhydrique, iodhydrique, etc., il reproduit le chlorure, l'iodure hexamineiridique; il donne, dans les solutions des sels de zinc et d'aluminium, un précipité de l'hydrate correspondant qui est soluble dans un excès de réactif.

AZOTATE HEXAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} (Ir^2.12AzH^3)(AzO^3)^6 & (J.) \\ (Ir.\ 6AzH^3)(AzO^3)^3 & (P.) \end{array} \right.$

Ce sel sert à préparer tous les autres dérivés hexamineiridiques.

PRÉPARATION

On chauffe pendant quarante-huit heures, en tubes scellés, à la température de 140°, 2 grammes de chlorure pentamineiridique avec 20 centimètres cubes

d'ammoniaque à 25 p. 100. Après refroidissement, le chlorure hexamineiridique se dépose en gros cristaux ; mais il est accompagné d'autres dérivés (pentaminés et aquopentaminés), dont on doit le séparer par un procédé qui est assez compliqué.

Le contenu du tube, solide et liquide, est chauffé jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ait complètement disparu ; puis on ajoute à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique pour mettre en liberté la silice qui provient de l'attaque du verre, et on évapore à siccité. Le résidu sec est maintenu, pendant deux heures au moins, à la température de 100° pour détruire le chlorure aquopentamineiridique, et ensuite traité par l'eau chaude. Cette solution ne contient plus alors que du chlorure pentamineiridique non transformé et du chlorure hexamineiridique. Lorsqu'elle est refroidie, on l'additionne de pyrophosphate de sodium : le dérivé *hexaminé* est *seul* précipité sous forme de sel double. Ce précipité est lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du chlore, puis il est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu ; enfin cette dissolution est additionnée de son volume d'acide azotique concentré (à 30 p. 100) ; il se forme un précipité volumineux qui est l'azotate hexamineiridique.

Cet azotate est lavé à l'acide azotique dilué (à 15 p. 100) jusqu'à élimination complète du pyrophosphate de sodium employé en excès ; puis l'acide est chassé par de l'alcool, et celui-ci par l'éther ; enfin on le sèche dans un courant d'air sec.

PROPRIÉTÉS

Ce sel se présente sous forme de prismes quadratiques presque incolores, isomorphes avec l'azotate lutéocobaltique. Il est soluble dans 60 parties d'eau à la température ordinaire ; l'acide azotique concentré le précipite presque entièrement de cette dissolution.

18 Az...... Calculé = 26,22 p. 100 Trouvé = 26,16 p. 100

Détermination cristallographique :

QUADRATIQUE

$$\frac{c}{a} = 1,042$$

		Calculés.	Mesurés.
$pb^1/_2$	(001) (111).................	Fond.	* 124°, 9′
$pb^1/_2$	(00$\bar{1}$) (11$\bar{1}$).................	124°, 9′	124°.17′
$b^1/_2 b^3/_2$	(111) (331).................	158°,35′	158°,31′,5

(Klein, *in* Palmaër, *Zeit für anorg. Chem.*, t. X, p. 382) (*Voir la note de la page* 238).

FERRICYANURE HEXAMINEIRIDIQUE

$\left\{ \begin{array}{ll} [(Ir^2.12AzH^3)(CAz^2)^{12}Fe^2] & (J.) \\ [(Ir.\ 6AzH^3)(CAz)^6\ Fe] & (P.) \end{array} \right.$

On prépare cette combinaison, qui est caractéristique, en faisant dissoudre 2 parties de chlorure hexamineiridique dans 100 parties d'eau additionnées de 4 parties d'acide chlorhydrique concentré, et ajoutant à cette dissolution 3 parties de ferricyanure de potassium dissous dans l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, la précipitation est complète ; on lave les cristaux à l'eau glacée.

Ce sel cristallise en prismes à 4 ou 6 pans. Il est presque complètement insoluble dans l'eau froide.

MASSE ATOMIQUE DE L'IRIDIUM

La masse atomique de l'iridium a été déterminée, pour la première fois, par Berzélius, en 1828 (*Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 435, et t. XV, p. 208; *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. XL, p. 144). Il desséchait, dans un courant de chlore, le chloroiridate de potassium, puis il le réduisait au rouge dans l'hydrogène : 100 parties de sel perdant ainsi 29 parties de chlore, il en déduisit, pour le poids atomique de l'iridium, la valeur de 198,04 (calculée pour $O = 16,00$ et $Cl = 35,45$). Cette valeur était égale à celle qu'il venait d'obtenir pour le platine, et, bien qu'il ait reconnu que son iridium n'était pas absolument exempt d'osmium, il conclut que les deux métaux, platine et iridium, devaient, comme le nickel et le cobalt, posséder des poids atomiques sinon égaux, du moins ne différant que de quantités inappréciables, en raison des erreurs inévitables d'observation.

En 1878, Seubert recommença l'étude de cette détermination sur des bases plus précises (*Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1767). Il analysa le chloroiridate de potassium $IrCl^4.2KCl$, et celui d'ammonium $IrCl^4.2AzH^4Cl$. Il préparait ces sels avec de l'iridium obtenu par la méthode de Bunsen : il le transformait en chloroiridate de sodium, puis, au moyen de chlorure de potassium ou d'ammonium, préparait les chloroiridates correspondants.

Le chloroiridate de potassium était réduit au rouge, dans un courant d'hydrogène; le résidu, composé d'iridium et de chlorure de potassium, était lavé à l'eau; on séparait ainsi l'iridium qu'on réduisait à nouveau, du chlorure alcalin qu'on calcinait dans un creuset de platine; d'autre part, on recueillait l'acide chlorhydrique dans des appareils absorbants, et on le dosait sous forme de chlorure d'argent. On obtenait donc ainsi le poids de l'iridium, celui du chlore, et celui du chlorure de potassium; en comparant ces poids soit entre eux, soit au poids du corps primitif, Seubert obtient les résultats suivants, qui représentent seulement la moyenne de ses déterminations :

$$\frac{Ir}{2KCl} = 193,044 \quad ; \quad \frac{Ir}{4Cl} = 193,100$$

$$\frac{IrCl^6K^2}{2KCl} = 193,046 \quad ; \quad \frac{IrCl^6K^2}{4Cl} = 193,187$$

La moyenne générale des déterminations effectuées sur le sel de potassium lui donna (pour $O = 16,00$) :

$$Ir = 193,094.$$

Le chloroiridate d'ammonium était de même chauffé dans l'hydrogène. Le gaz chlorhydrique et le chlorure d'ammonium résultant de cette réduction étaient reçus dans des appareils absorbants spéciaux : ils servaient à donner le poids du chlore total qu'on dosait sous forme de chlorure d'argent.

Mais les nombres obtenus ainsi pour le dosage du chlore total étant trop peu concordants, Seubert s'est borné à doser l'iridium seul.

Le rapport $\frac{Ir}{Ir.Cl^6.2AzH^4}$ lui a donné le nombre moyen $Ir = 193,377$ (pour $O = 16,00$).

En résumé, la moyenne générale de toutes ses déterminations le conduisit aux nombres :

193,220 calculé pour $O = 16,000$ et $H = 1,003$
192,744 calculé pour $O = 15,960$ et $H = 1,000$

Joly, en 1890, a contrôlé et confirmé les résultats de Seubert (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1131). Il prend pour point de départ les chlorures doubles, seule forme chimique sous laquelle on puisse mettre l'iridium pour le faire entrer dans une combinaison bien définie, soluble, facile à préparer, et susceptible d'être purifiée par des cristallisations. Mais, au lieu d'employer les chloroiridates, il emploie les chloroiridites ou chlorures doubles formés par l'union du sesquichlorure d'iridium et des chlorures alcalins. Les chloroiridates, en raison de leur isomorphisme et de leur similitude de propriétés avec les chloroplatinates, pourraient être soupçonnés de renfermer du platine si la purification de l'iridium n'était pas absolument parfaite ; tandis que les chloroiridites $Ir^2Cl^6.6MCl$ n'ont pas leurs correspondants dans les combinaisons du platine.

Joly a employé de l'iridium préparé par la méthode de Stas; il était soigneusement séparé du ruthénium, et satisfaisait aux conditions fixées par Stas, dans son rapport de 1879 au *Comité international des Poids et Mesures*, pour l'iridium *pur*. Il transformait l'iridium en chloroiridate de sodium, puis celui-ci par double décomposition, soit en chloroiridate de potassium, soit en chloroiridate d'ammonium. Ces chloroiridates, lavés avec des solutions froides de chlorure de potassium, ou de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce que l'on obtienne des liqueurs de lavage incolores, étaient placés au fond d'un vase sous une couche d'eau tiède, et soumis à l'influence d'un courant d'acide sulfhydrique. Ils se transformaient ainsi, à mesure qu'ils se dissolvaient, en chloroiridites $Ir^2Cl^6.6KCl$ et $Ir^2Cl^6.6AzH^4Cl$; lorsque les liqueurs avaient pris la teinte verte caractéristique des chloroiridites, on les portait à l'ébullition ; on filtrait pour séparer le soufre et une petite quantité de sulfure d'iridium; on évaporait les liqueurs et on faisait cristalliser à nouveau dans l'eau chaude les chloroiridites ainsi obtenus.

Les cristaux, dont l'identité et la pureté ont été constatées par les mesures cristallographiques de H. Dufet, étaient broyés avec une très faible quantité d'eau, afin d'enlever toute trace de chlorure alcalin qui aurait pu provenir des eaux mères et qui aurait pu adhérer à leur surface; on les comprimait; on les séchait d'abord dans le vide sec, puis à 120° jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids; on les réduisait alors dans un courant d'hydrogène au rouge, et on laissait refroidir le résidu dans un courant d'anhydride carbonique.

1° Dans le cas du chlorure $Ir^2Cl^6.6KCl$, on traitait le résidu composé d'iridium et de chlorure alcalin par de l'eau tiède; on évaporait les eaux de lavage et on calcinait légèrement le chlorure de potassium résiduel; on réduisait de nouveau le métal dans l'hydrogène. Le rapport du poids de l'iridium à celui du chlorure de potassium $\frac{Ir^2}{6KCl}$ conduit au nombre moyen : $Ir = 192,68$.

2° Dans le cas du chlorure $Ir^2Cl^6.6AzH^4Cl$, on se bornait à prendre le poids de l'iridium qui restait comme résidu, et on le comparait au poids du sel primitif. Le rapport $\frac{Ir^2}{Ir^2Cl^6.6AzH^4Cl}$ conduit au nombre moyen : $Ir = 192,82$.

La moyenne de ces deux déterminations donne, pour la masse atomique de l'iridium, le nombre 192,750, qui diffère très peu du nombre 192,744 obtenu par Seubert, et calculé pour $H = 1$.

En 1891, Seubert, après discussion des résultats obtenus par les divers auteurs, proposa le nombre 192,50 (*Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCLXI, pp. 272-279).

Dans la rédaction de cet ouvrage, nous avons pris pour valeur de la masse atomique de l'iridium le nombre arrondi :

$$Ir = 192,50.$$

et nous avons employé, pour les masses atomiques des autres éléments, les nombres les plus récemment calculés par Meyer et Seubert en fonction de $H = 1,00$ et de $O = 15,96$.

Valence de l'Iridium :

L'iridium semble fonctionner comme divalent dans le sous-chlorure $IrCl^2$, dans le protoxyde IrO, dans certains sulfites doubles, et comme hexavalent dans l'acide iridique IrO^3. Mais ces combinaisons sont mal définies et peu connues.

Dans ses combinaisons les mieux définies et les plus étudiées, l'atome d'iridium joue toujours le rôle d'élément *tétravalent*, et sa molécule Ir^2 y est *hexavalente.*

Tétrachlorure d'iridium :...	$IrCl^4$	$= [Cl^2 = Ir = Cl^2]$
Bioxyde d'iridium :...	IrO^2	$= [O = Ir = O]$
Sesquichlorure d'iridium :...	Ir^2Cl^6	$= [Cl^3 \equiv Ir - Ir \equiv Cl^3]$
Sesquioxyde d'iridium :...	Ir^2O^3	$= [O = Ir - Ir = O]$, les deux Ir liés en outre à un O (\ O /)

E. LEIDIÉ.

BIBLIOGRAPHIE DE L'IRIDIUM

ANTONY (U). — Separazione dal Platino dall Iridio. *Gazz. chim. ital.*, t. (XXII)[1], p. 275 — (1892);

— Azione del cloro e dell'ossido di carbonio sull'Iridio. *Gazz. chim. ital.*, t. (XXII)[2], p. 547 — (1892).

ANTONY (N.). — Preparazione del bisolfuro d'Iridio e del chloroiridato Litico. *Gazzett. chim. ital.*, 1893, p. 190.

— Darstellung des Iridiumbisulfides und des Lithiumiridiumchlorides. *Zeit. für anorg. Chem.*, t. IV, p. 395 — (1893).

BERTHIER. — Traité des essais par voie sèche. *Ann. des Mines*, [3], t. V, p. 490 — (1834).

BERZELIUS. — Recherches sur les métaux qui accompagnent le platine, et sur la méthode d'analyser les alliages natifs ou les minerais de platine. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. XL, pp. 51, 138, 257, 337 — (1829).

— *Traité de Chimie générale, végétale et animale* (Dresde et Leipzig) 5e édition (2e édition française, traduite par Hoefer et Essliuger). Iridium, t. II, p. 411; — Alliages, t. II, p, 426. — Oxydes, t. II, p. 416. — Sulfures, t. II, p. 422. Carbure, t. II, p. 425. Chlorures, t. IV, p. 340. — Iodure, Cyanure, t. IV, p. 347. — Oxysels, t. IV, p. 348. — Sels, t. IV, p. 340. — Masse atomique, t. IV, p. 544.

BIRNBAUM (C.). — Ueber die Bromverbindungen des Iridiums. *Inaug. Dissert. Göttingen* (1864), pp. 17, 33; — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 161; *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XCVI, p. 207 — (1865).

— Ueber die Einwirkung der schwefliger Saüre auf das blaue Iridiumoxydhydrat; *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXVI, p. 177 — (1865) — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XCVIII, p. 32 — (1866).

— Ueber die Einwirküng der schwefliger Saüre auf Platinoxydhydrat. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 164 — (1866); — *Journ. fur prackt. Chem.*, [1], t. C, p. 123 — (1867).

— Ueber ein neues Salz einer Iridiumbase. *Deut. chem. Gesell.*, t. XII, p. 1544 — (1879).

BOOTH (J.-C.). — Potassium-Iridium-cyanid. *Poggend. Ann.*, t. XXXI, p. 1 — (1834).

BÖTTGER. — Neues Verfahren aus den Chloriden der Platins und Iridiums mittelst flüssigen Schwefelkohlenstoffs Schwefelplatin und Schwefeliridium darzustellen. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XVI, p. 206 — (1835); — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. III, p. 267 — (1834).

— Ueber Iridiumamalgame. *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XII, p. 52 — (1837).

BOUSSINGAULT. — Sur la siliciuration du platine et de quelques autres métaux. *Compt. rend. Acad. des Sciences* t. LXXXII, p. 591; — *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. VIII, p. 145 — (1876).

— Sur la production, la constitution et les propriétés des aciers chromés. *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. XV, p. 91-98 — (1878).

Breithaupt (A.). — Beiträge zur nähren Kenntniss einiger Kiese und der Kies bildenden Metalle, auch neue Isomorphie. *Poggend. Ann.*, t. II, p. 513 — (1840).

Broch, Sainte-Claire Deville, et Stas. — De la règle en forme d'X en platine iridié pur à 10 % d'iridium. *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. XXII, p. 120 — (1881).

Brunner (C.). — Ueber die Einwirkung der Wasserstoffgases auf die Lösungen einiger Metalsalze. *Poggend. Ann.*, t CXXII, p. 153 — (1864).

Bunsen (R.-W.). — Ueber das Rhodium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265-283; (1868).

Cailletet et Collardeau. — Recherche sur la condensation des gaz de l'électrolyse par les corps poreux, et en particulier par les métaux de la famille du platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXIX, p. 830 — (1894).

Claesson (V.). — Ueber Œthylmerkaptan. *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XV, pp. 193, 206 — (1877).

Clarke (F.-W.) et Joslin (O.-T.). — Sur un phosphure d'iridium. *Jahresbericht für Chem.*, 1883, p. 439; — *Americ. chem. Journ.*, t. V, p. 231 — (1883).

Claus (C.). Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIII, p. 337; — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XLII, p. 348; — *Journ. Pharm. et Chim.*, [4], t. XI, p. 137; t. XIV, p. 385 — (1847-1848).

— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854; pp. 14, 24, 40, 42, 48 à 51, 61, 74 à 76, 85, 94; — *Jahresbericht für Chem.*, 1855; pp. 423, 444, 814, 905.

— Ueber die Platinbasen. *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LXIII, p. 99 — (1854).

— Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. II, B, 2 : 171; III, B, 4 : 465.

— Ueber die Reduction des Iridiumsehlorids in niedere Chlorstufen. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, p. 129 — (1858): — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LXXVI, p. 24 — (1859); — *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LIV, p. 423 — (1858).

Collet-Descotils. — Note sur la cause des couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine. *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XLVIII, p. 153; — (1803).

Debray (H.). — Iridium, ses alliages, fusion. *Bull. Soc. chim.*, [2], t. XXVII, p. 146 — (1877).

— Note sur la reproduction des osmiures d'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCV, p. 878 — (1882).

— Sur quelques alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p 1470 (1887).

— Note sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides; *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1577 — (1887).

— Note sur les résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1667 — (1887).

Dœbereiner. — Ueber Iridmohr und dessen ausgezeichnete Zündkraft. *Journ. für Chem. Schweigger.*, t. LXIII, pp. 465, 467, 476 — (1831).

— Ueber mehrere neue Platinverbindungen (Cyanids...) *Ann der Chem., und Pharm.*, t. XVII, p. 250 — (1836).

Dudley (W.-L.). — Holland's process for melting iridium (by use of phosphores). *Chemical News*, t. XLV, p. 168 — (1882); — *Jahresbericht für Chem.*, 1882, p. 1388; 1884, p. 1719.

Dufet. — Notices cristallographiques : Chloroiridite de potassium. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. XIII, p. 206; *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1131 — (1890); — Chloroiridite d'ammonium. *Bull. Soc. franç. Minér.* t. XIII p. 207; — *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1131 — (1890); — Chloroiridate de sodium, *Bull. Soc. franç. Minér.*, t. XIII, p. 205 — (1890).

Elsner (L.). — Ueber die Flüchtigkeit einiger körper in der Weissglühitze. *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XCIX, p. 257 — (1866).

Farmer (M. G.). — Fusing iridosmine. *Chem. News.*, t. XXII, p. 225 — 1870.

Fellenberg. — Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas. *Poggend. Ann.*, t. L, pp. 61, 66 — (1840).

Fischer. — Bemerkungen über die Platinmetalle. *Jour. für Chem. Schweigger*, t. XVIII, p. 256; — *Poggend. Ann.*, t. XVIII, p. 256 — (1830).

Fizeau. — Tableau des dilatations par la chaleur des corps simples. — *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1125 — (1869).

— Dilatation de l'alliage de platine et d'iridium. *Compt. rend, Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1205 — (1874).

Fourcroy et Vauquelin. — Sur le platine brut, sur l'existence de plusieurs métaux et d'une espèce nouvelle de métal dans cette mine. *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XLIX, p. 188 — (1804).

— Sur le nouveau métal contenu dans le platine brut. *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. XLIX, p. 219 — (1804).

Sur le platine brut et sur le nouveau métal contenu dans le platine brut. *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. L, p. 5 — (1804).

Fremy (E.). — Recherches sur les acides métalliques. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XVIII, p. 144; — *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XII, p. 457 — (1844).

Frick. — Ueber die Anwendung des Iridiums zu Porcellanfarben. *Poggend. Ann.*, t. XXXI, p. 17 — (1834); — *Ann. des Mines*, [3], t. VII, p. 487 — (1835).

Geisenheimer (G.). — Sur la préparation du bioxyde d'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 855 — (1890).

— Sur les chlorures doubles d'iridium et de phosphore. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1004 — (1890).

— Combinaisons des chlorures doubles de phosphore et d'iridium avec le chlorure d'arsenic. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1336 — (1890).

— Sur les bromures doubles de phosphore et d'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI; p. 40 — (1890).

— Sur les chlorures et bromures doubles d'iridium et de phosphore. *Thèse de Doctoral, Faculté des Sciences de Paris*, 1891; n° 710.

Gibbs (Wolcott). — Researches on the Platinummetals. *Sillim. americ. Journ. of Sc. and Arts*, t. XXIX, p. 427 — (1860); t. XXXI, pp. 63 à 71 et pp. 130 à 148 — (1861); t. XXXIV, pp. 341 à 345 — (1862), *Chemical News*, (1861); p. 130; (1861) — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LXXXIV, p. 65 — (1861).

— Researches on the Platinummetals. *Jahresbericht für Chem.*, 1860; p. 217;

— Untersuchungen über die Platinmetalle. *Journ. für prackt. Chem.* t. XCI, p. 171; — (1864).

— Hexatomische Verbindungen des Iridiums mit salpetrigsauer. *Deut. chem. Gesell.*, t. IV, p. 280 — (1871).

Gibbs (W.) and Genth (F.-A.). — Preliminary notice of a new base containing osmium and the elements of ammonia, *Americ. chem. Journ.*, [2], t. XXV, p. 248 — (1858).

Gore (G.). — Reduction of metallic solutions by means of gases. *Chemical News*, t. XLVIII, p. 295 — (1883).

Gouy (A.). — Recherches photométriques sur les flammes colorées. *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. XVIII, pp. 5-100 — (1879).

Graham (L.). — Sur l'absorption et la séparation dialytique des gaz par les membranes colloïdales. *Ann. Chim. et Phys.*, [4], t. XII, pp. 497-506 — (1867).

Hare (R.). — Fusion of platinum and iridium. *Proced. americ. phil. Soc.*, II (1842), p. 196.

— Fusion of iridium and rhodium. *Sillim. americ. Journ. of. Sci.*, [2], t. II, p 365 — (1846).

Heraeus (W.-C.). — Versuche über die Angreifbarkeit des Platins und einiger Legirungen mit Iridium. *Zeit. für analyt. Chem.*, t. XXXII. p. 334 — (1893).

Hermann (R.). — Ueber einige dreifache Verbindungen von Osmium, Iridium, und Platinchlorid, mit Chlorkalium und Chlorammonium. *Poggend. Ann.*, t. XXXVII, p. 407 — (1836).

— Ueber Ural-orthit und Irit, neue Mineralien. *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. XXIII, p. 273 — (1841); — *Annales des Mines*, [4], t. III, p. 852 — (1843).

Holland (J.). — Process. of fusing and moulding iridium. *Chemical Centralblatt*, 1882, p. 334.

Johnson Matthey et C°. — The fusion and working of iridium (with phosphorus). *Chem. News*, t. LI, p. 71 — (1885).
Joly (A.). — Sur les chlorosels de l'iridium et sur le poids atomique de cet élément. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CX, p. 1131 — (1890).
Joly et Leidié. — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du platine (Composés de l'Iridium) *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXX, p. 1341; — (1895).

Karmrodt (C.) und Uhrlaub (E.). — Ueber ein neues Iridiumsalz. *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LVI, p. 190 — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, p. 120 — (1852).
Keferstein (W.). — Ueber die Cristall formen einiger chemischen Verbindungen. *Poggend. Ann.*, t. XCIX, p. 280; — *Journ. für prackt. Chem.*, [1], t. LXIX, p. 303 — (1856).

Lang. — Beitrag zur Kenntniss der Salpetrigsaure Salzen. *K. Sv. Acad. Handl.*, N. F. 5, N°ˢ 7, 8, 9; — *Journ. für. prackt. Chem.* [1], t. LXXXVI, pp. 295, 307. — (1862).
Lasaulx. — Ueber die Kristallformen des Natriumiridium und des Natriumrhodium Sesquichlorür. *Neues Jahresbericht für Minéral.*, 1875, p. 128.
Lassaigne. — Mémoire sur les combinaisons de l'iode avec le palladium et l'iridium, *Journal de Chimie médicate*, [2], t. 1, p. 57 — (1835).
Le Chatelier. — Platine iridié. Modification allotropique. *Bull. Soc. chim.*, [2], t. XLV. p. 482 — (1866).
— Sur la dilatation des métaux aux températures élevées. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CVIII, p. 1096 — (1889).
Lecoq de Boisbaudran. — Réaction très sensibles des sels d'Iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI, p. 1336 — (1883).
— Examen d'un sulfate double d'iridium et de potasse. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI. p. 1406 — (1883).
— Remarque sur le sulfate violet d'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI, p. 1551 — (1883).
Leidié. — Sur la purification de l'Iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 214; — *Journ. Pharm. et Chim.*, [6], t. X, p. 163 — (1899).
— Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres. *Compt. rend. Acad. des Sciences.*, t. CXXIX, p. 1249 — (1899).
— Sur une nouvelle méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXXI, p. 888 — (1900); — *Bull. Soc. chim.* [3], t. XXV, p. 9. — (1901); — *Journ. Pharm. et chim.* [6], t. XIII, p. 18. — (1901).
Leidié et Joly. — Voir Joly et Leidié.
Lockyer. — Les éléments présents dans la couche du soleil qui produisent le renversement des raies spectrales. *Compt. rend. Acad. des Scieuces*, t. LXXXVI, p. 317 — (1878).

Martius (C.-A). — Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle. *Inaug. Dissert. Göttingen.*, 1860. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVII, p. 357 — (1861).
Matthey (G.). — Règle en platine iridié de l'association géodésique internationale. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXIII, p. 1090 — (1876).
Mawe. — Iridium dans les métaux nobles trouvés au Brésil. *Ann. de Phys. de Gitbert.*, t. LIX, p. 168 — (1818).
Moissan. — Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium, et le palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 16; *Butt. Soc. chim.*, [3] t. XV, p. 1292 (1896).

Nicklès. — Recherches sur le polymorphisme. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XXXIX, pp. 404-410 — (1853).

Oppler. — Ueber die Iodverbindungen des Iridiums. *Inaugur. Dissert. Göttingen*, 1857, pp. 22, 39.

Palmaer (W.). — Ueber die Iridiumammonium Verbindungen. *Deut. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 15 — (1889); t. XXIII, p. 3810, (1890); t. XXIV, p. 2090 — (1891); — *Zeit. für anorg. Chem.*, t. X, p. 320 — (1895); — *Deut. chem. Geselt.*, t. XXIX, R. p. 128 — (1896); — *Zeit. für anorg. Chem.*, t. XIII, p. 211. — (1896); — *Deut. chem. Gesll.*, t. XXXI, R, p. 1079. — (1896).
— Kristallform einiger Iridiumverbindungen. *Inaugur. Dissert. Upsala.*, 1895; — *Zeit. Cristall.*, t. XXVIII, p. 514 — (1897); *Chemical Centralblatt.*, 1897, *i i* p. 609.
Pionchon. — Sur l'étude calorimétrique des métaux à haute température. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CII, p. 675 — (1886).
— Recherches calorimétriques sur les chaleurs spécifiques et les changements d'états aux températures élevées. *Ann. Chim. et Phys.*, [6], t. XI, pp. 33, 69, 71 — (1887).
Printz (W). — Sur les formes cristallines du chrome et de l'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXVI, p. 392 — (1893).

Rammelsberg. — Ueber die einfachen und doppelten Cyanmetall. *Poggend. Ann.*, t. XLII, pp. 111, 139 — (1837); — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXVIII, p. 216 — (1838).
Regnault (V.). — Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t LXXIII, p. 53 — (1840).
— Mémoire sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. XLVI, p. 257 — (1856).
— Une anomalie de la chaleur spécifique d'échantillons d'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLIX, p. 897 — (1859).
— Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. *Ann. Chim. et Phys.*, [3], t. LXIII, p. 5 — (1861).
Riemsdyk (Van). — Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or, et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe de platine. *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. XX, p. 66 — (1880).
Roessler. — Verwendung von Metallösungen zum Färben von Thonwaaren. *Jahresbericht. für Chem.*, 1885, p. 2112.
Rose (G.). — Ueber das gediegene Iridium. *Poggend. Ann.*, t. XXXIV, p. 377 — (1835).
— Ueber die Dimorphie des Iridiums. *Poggend. Ann.*, t. LIV, p. 537, t. LV, p. 329 — (1841).
— Ueber die Krisallform der rhomboëdrischen Metalle, namentliche der Wismuths. *Poggend Ann.*, t. LXXVII, pp. 143, 149 — (1849); *Ann. der Chem. und: Pharm.*, t. LXXVI, p. 243 — (1850).

Sainte-Claire Deville (H.). — Sur les alliages de platine et de fer. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXX, p. 589 — (1875).
Sainte-Claire Deville (H.) et Debray (H.). — De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXI, p. 839 — (1875).
— Note sur quelques alliages explosifs du zinc et des métaux de platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCIV, p. 1557 — (1882).
Schönbein. — De l'action du platine, du ruthénium, du rhodium et de l'iridium sur l'eau de chlore, sur les dissolutions aqueuses des hypochlorites, sur le peroxyde d'hydrogène et sur l'oxygène ozonizé. *Ann. Chim. et Phys.*, [4], t. VII, pp. 103, 113 — (1866).
Seubert. — Ueber einige Doppelsaze der zweiwerthigen Iridiums. *Deut. chem. Gesell.*, t. XI, p. 1761 — (1878).
— Ueber das Atomgewicht des Iridiums *Deut. chem. Gesell.* t. XI. p. 1767 — (1878).
— Die Atomgewichte der Platinmetalle — *Liebig's Ann. der Chem.*, CCLXI, p. 272. — *Deut. chem Gesell.*, t. XXIV, R. p, 260 — (1891).
Skoblikoff. — Recherches sur quelques combinaisons nouvelles de l'iridium. *Bull. Acad. des Sc. de St-Petersb.*, t. XI, p. 25 — (1853). *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIV, p. 275 — (1852) — *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LVIII, p. 31 — (1853).
Stas (J.-S.). — Comité international des Poids et Mesures. *Journ. Pharm. et Chim.*, [5], t. XII, p. 45 — (1885).

Tennant (S.). — On two metals found in the black powder remaining ofter the solution of platina. *Philos. Transact. London.*, t. XCIV, p. 411 à 418 — (1804); — *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. LII, p. 47 — (1804).
— De l'action du nitre sur l'or et le platine. *Journ. de Phys.*, t. LI, p. 157 — (1800).

Tennant and Wollaston (W.-H.). — Note on examination of crude plat na. *Bulletin des Sciences*, t. XC, p. 234 — (1804).
Thomson. (T.). — Analysis of the ore of iridium. *Ann. of Phil. Thomson*, t. II, p. 17, *Journ. für Chem. Schweigger*, t. XLVII, p. 55 — (1826).

Uricoechea (E.). — Iridium und seine Verbindungen. *Inaugur. Dissert. Göttingen.*, 1854.

Vauquelin. — Mémoire sur l'*iridium* et l'*osmium*, métaux qui se trouvent dans le résidu insoluble de la mine de platine traité par l'acide nitromuriatique. *Ann. Chim. et Phys.*, [1], t. LXXXIX, pp. 150, 225 — (1814).
— Expériences sur le muriate d'iridium et de potasse. *Ann. Chim. et phys.*, [1], t. XC, p. 260 — (1814).
Vincent (C.). — Sur trois nouveaux composés de l'iridium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. C, p. 112; — *Bull. Soc. chim.*, [2], t. XLIII, p. 153 — (1885).
Violle (G.). — Chaleurs spécifiques et points de fusion de divers métaux réfractaires. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXIX, p. 702 — (1879).
— Sur l'alliage du kilogramme. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CVIII, p. 894; — (1889).

Weineck. J.). — Concentration von Schwefelsaüre. *Zeit. angew. Chem.*, 1892, p. 34.
Weinling — Das Vorkommen von Osmium-Iridium in verarbeiteten Gold. *Pharmaceut., Centralblatt.*, 1843; p. 207.
Wöhler. — Extraction de l'iridium et de l'osmium du résidu noir de platine. *Ann. Chim. et Phys.*, [2], t. LIV, p. 317 — (1833); — *Annales des Mines* , [3], t. V, p. 493 — (1834).

RHODIUM

PAR

E. LEIDIÉ

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Rh.

Masse atomique....... = 103,00.

HISTORIQUE.

Les premières méthodes qui furent employées, à la fin du siècle dernier, pour extraire le platine de sa mine, consistaient à épuiser les sables platinifères par l'eau régale, et à précipiter de cette solution le platine par le chlorure d'ammonium. Or un certain nombre de métaux, comme le rhodium et l'iridium, qui, lorsqu'ils sont isolés, sont insolubles dans l'eau régale, s'y dissolvent lorsqu'ils sont alliés au platine en faibles proportions ; de plus, ils sont quelquefois entraînés par le platine lorsque, dans certaines conditions, on traite leur mélange par le chlorure d'ammonium.

Il n'est donc pas étonnant que, dès 1799, Mussin-Puschkin (*Annales de Crell*, 1799, 6ᵉ cahier) ait observé dans le traitement du platine brut, pendant la précipitation du platine, certaines anomalies inexplicables ; mais ce savant ne poussa pas plus loin ses investigations. Collet-Descotils (Mémoire communiqué à l'Institut national le 3 vendémiaire an XII) fut le premier à soupçonner dans le sable platinifère l'existence d'autres métaux ; il caractérisa vaguement leur présence il est vrai, mais il insista sur les conditions dans lesquelles le précipité du *muriate ammoniacal de platine* se colorait en rouge : il attribua cette coloration à la présence d'un métal jusqu'alors inconnu qui se trouvait entraîné dans la précipitation, mais il ne lui donna aucun nom particulier (*Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XLVIII, p. 153 — [1803]).

A la même époque, pendant que Collet-Descotils continuait ses travaux, Fourcroy et Vauquelin, chargés par l'Institut de répéter les expériences de Mussin-Puschkin, entreprirent des recherches sur cette question et découvrirent

plusieurs propriétés du prétendu métal nouveau ; mais ils confondirent ensemble, comme l'avait fait Collet-Descotils, tous les métaux alors inconnus qui accompagnent le platine dans sa mine. Ils donnèrent à ce prétendu métal le nom de *Ptène* (1). Ils reconnurent d'ailleurs la priorité de Collet-Descotils dans leurs Mémoires présentés à l'Institut national les 3 vendémiaire, 17 vendémiaire et 23 pluviôse an XII (26 septembre 1803, 10 octobre 1803 et 13 février 1804) *(Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XLVIII, p. 177; t. XLIX, p. 188; t. L, p. 5 — [1803-1804].

La découverte du rhodium appartient en réalité à Wollaston, qui le retira, presque en même temps que le palladium, de la partie du sable platinifère soluble dans l'eau régale : il lui donna ce nom de *Rhodium* (2) à cause de la couleur rouge de quelques-unes de ses dissolutions salines. (Mémoire lu à la Société royale de Londres le 24 juin 1804, *Philosoph. Transact.*, 1804, p. 419, 426). Mais, pour des motifs qui ont été exposés à propos de l'historique du palladium, la découverte du rhodium, qui est expérimentalement postérieure à celle du palladium, a été officiellement publiée en même temps.

Voici en principe comment opérait Wollaston. Après avoir neutralisé les eaux mères du platine par la soude, et en avoir précipité le palladium au moyen du cyanure de mercure, il détruisait l'excès de cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique, puis évaporait à sec le résidu et le mettait en digestion avec de l'alcool fort ($D = 0,837$). Cet alcool dissolvait le chloroplatinate de sodium avec des traces de chloroiridate de sodium, ainsi que les chlorures de fer, de cuivre, de mercure qui préexistaient dans le minerai ou qui avaient été introduits pendant les traitements, et laissait indissous le sesquichlorure double de rhodium et de sodium. Ce sel était lavé à l'alcool, séché et réduit dans l'hydrogène au rouge sombre ; par des lavages à l'eau, on séparait le rhodium d'avec le chlorure alcalin.

Les principales combinaisons du métal nouveau furent étudiées peu de temps après par Berzelius, puis plus tard par Claus, Wöhler, Fremy, Gibb, Bunsen, etc. Mais c'est à H. Sainte-Claire Deville et à Debray que l'on doit la connaissance d'une méthode plus précise permettant de le séparer plus exactement d'avec les autres métaux qui l'accompagnent dans la mine de platine.

Depuis cette époque, le rhodium a fait l'objet d'un certain nombre de travaux de revision qui ont eu pour but de le faire sortir de l'ancien groupe des *métaux de la mine de platine*, lequel n'a pas de raison d'être, et de le rapprocher des métaux tels que le chrome, le cobalt, le manganèse avec lesquels il présente de très grandes analogies (Jörgensen) (Leidié).

ÉTAT NATUREL DU RHODIUM.

Le rhodium se trouve dans la nature à l'état de métal : on le rencontre associé aux autres métaux du platine dans tous les minerais dits de la mine de platine et dans la plupart des osmiures d'iridium, ou bien à l'or dans certains

(1) De πτηνός, volatil (*au figuré*, insaisissable).

(2) (De ῥόδον, rose ; ῥόδειος, couleur de rose).

sables aurifères du Brésil et de la Colombie. Il existe, probablement sous forme de combinaison, dans la *Sperrylite*, minerai de platine arsénié que l'on a trouvé à Vermillon-Mine près de Sudbury (Canada). La teneur de ces minerais en rhodium est très variable et toujours peu considérable, les plus riches en renferment de 3,5 à 4,5 pour 100.

Teneur des principaux minerais platinifères, iridifères et aurifères en RHODIUM.

Minerai de Goroblagodat (Oural)...	de 0,96* à 1,15** p.100.		* Claus [1], ** Berzelius [2].
— l'Oural (divers)................	4,44	—	Ossan [3].
— Nischne-Tagilsk ou Nijni-Taguilsk (Oural)............	de 0,59 à 1,80	—	Berzelius [2].
— Barbacoas (province d'Antioquia en Colombie)...........	3,46	—	Berzelius [2].
— Choco (ou de Colombie)	de 1,20* à 2,16**	—	*Svanberg [4], **H. Sainte-Claire Deville et Debray [5],
— Californie...........	de 0,65* à 1,95**	—	*Kromeyer [6], **H. Sainte-Claire Deville et Debray [5],
— Bornéo........................	0,50	—	Bleekerode [7].
— l'Orégon.....................	0,65	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray [5].
— l'Australie...........	de 1,50 à 1,85	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray [5].
Minerai employé autrefois à l'Hôtel des Monnaies de Russie	de 0,30 à 2,80	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray [5].
— espagnol d'origine inconnue, non lavé.............	2,65	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray [5].
— espagnol d'origine inconnue, lavé.................	4,10	—	H. Sainte-Claire Deville et Debray [5].
— américain........................	4,60	—	Kern [8].
— américain	1,98	—	Claus [1].
— d'osmiure d'iridium.............	1,51	—	Claus [1].
Sperrylite..............................	0,72	—	Wells [9].

EXTRACTION DU RHODIUM.

L'extraction du rhodium de ses minerais, ainsi que des résidus de la préparation du platine, sera exposée sous une forme générale à propos du traitement des métaux de la mine de platine, métaux que l'on trouve toujours associés ensemble dans la nature.

(1) Claus, *Beitr. zur Chem. der Platinmetalle* (1854), p. 60.
(2) Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 437; *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XL, p. 337-350.
(3) Ossan, *Poggend. Ann.*, t. VIII, p. 505; t. IX, p. 411; t. XIII, p. 283; t. XIV, p. 329; t. XV, p. 158.
(4) Svanberg, *Poggend. Ann.*, t. XXXVI, p. 291.
(5) H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 449-453; t. LXI, p. 8; *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLIX, p. 896.
(6) Kromeyer, *Arch. für Pharm.* [2], t. CX, p. 14.
(7) Bleekerode, *Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 656.
(8) Kern, *Chemical News*, t. XXXV, p. 88.
(9) Wells, *Journ. of the chem. Soc.*, t. LVI, p. 471.

PRÉPARATION DU RHODIUM PUR.

Pour obtenir le rhodium chimiquement pur, on réduit dans l'hydrogène pur et sec, au rouge sombre, une des combinaisons de ce métal qui ne renferme pas d'autre composé fixe que lui; on prend de préférence le chlorure double de rhodium et d'ammonium, ou mieux encore le chlorure chloropurpuréorhodique: leur état cristallisé est une garantie de pureté, tandis que le sesquioxyde est difficile à obtenir exempt d'alcali, et que le sulfate retient toujours des traces de soufre. Le rhodium étant complètement réduit, on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'un gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, et on le laisse complètement refroidir dans ce gaz : on évite ainsi que l'hydrogène occlus ou condensé dans le métal ne s'oxyde au contact de l'air en donnant de l'eau, et que le métal qui est très poreux ne s'oxyde légèrement lui-même.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU RHODIUM.

Le rhodium amené à l'état de pureté parfaite, et après fusion, est un métal dont la couleur se rapproche de celle de l'aluminium ; il est moins blanc et moins brillant que l'argent; la densité du métal fondu est égale à 12,1 d'après H. Sainte-Claire Deville et Debray; il est ductile et malléable au rouge seulement.

Le métal poreux qui a été aggloméré par la compression à température élevée ne possède pas ces qualités, bien qu'il puisse encore être travaillé avec facilité. Dans cet état, il possède une densité différente variant de 11,20 à 10,64 suivant qu'il a été plus ou moins fortement aggloméré : cette densité est égale à 11,0 d'après Wollaston, à 11,2 d'après Cloud. Sa chaleur spécifique varie également ; elle a été déterminée entre 10° et 98°, sur divers échantillons du métal à demi fondu, par Regnault qui a obtenu les chiffres suivants :

1er échantillon.	Mousse rapprochée par compression au rouge vif.. (le métal renfermait des traces d'iridium).	= 0,05408
2e —	(métal pur). —	= 0,05527
3e —	Médaille frappée à la Monnaie de Paris..........	= 0,05803

(Regnault, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLVI, p. 263 ; t. LXIII, p. 15.)

Le coefficient de dilatation linéaire du métal demi-fondu est égal à 0,0000058 de 0° à 100° (Fizeau, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXVIII, p. 1125).

Le rhodium fond moins facilement que le platine : ainsi, la même température qui permet d'amener à l'état liquide 300 grammes de platine ne liquéfie dans le même temps que 40 à 50 grammes de rhodium. Cette fusion s'opère soit dans un four à chaux, soit au moyen d'un chalumeau alimenté par le gaz d'éclairage et l'oxygène; son point de fusion est voisin de 2000° (Pictet). Dans ces condi-

tions il ne paraît pas volatil, mais il s'oxyde superficiellement comme le palladium et roche de la même manière que lui en se recouvrant d'une couche d'oxyde noirâtre; aussi doit-on le laisser refroidir dans l'hydrogène : la surface du lingot ainsi obtenu est souvent bleuâtre (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLIV, p. 1101; *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 417).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU RHODIUM.

Le rhodium pulvérulent est attaqué par le chlore au rouge sombre et fournit ainsi du sesquichlorure plus ou moins décomposé par la chaleur. Grillé au contact de l'air, il s'oxyde au rouge vif en donnant les produits de décomposition du sesquioxyde; ceux-ci se décomposent à leur tour à une température plus élevée, celle du chalumeau oxyhydrique par exemple. Lorsqu'on le chauffe avec le soufre au rouge vif, il donne une matière facilement fusible dont on ne peut chasser tout le soufre qu'en la fondant au chalumeau oxyhydrique dans un four à chaux : c'est ce qui explique l'inexactitude des propriétés assignées au rhodium par les anciens chimistes, ceux-ci n'ayant jamais eu par ce procédé, comme rhodium fondu, qu'un métal plus ou moins impur; il en est de même lorsqu'on le fond avec l'arsenic. Le rhodium pur est insoluble dans tous les acides et même dans l'eau régale; on verra plus loin, à propos de ses alliages, combien ses propriétés vis-à-vis des acides sont changées lorsqu'il est allié à certains métaux. Il est attaqué complètement au rouge sombre par le sulfate acide de potassium en formant un sulfate soluble dans l'eau (Berzelius); il est attaqué partiellement à cette température par l'acide métaphosphorique en donnant naissance à deux phosphates : l'un acide et soluble dans l'eau, l'autre basique et insoluble dans tous les dissolvants (Fischer). Il s'oxyde lorsqu'on le chauffe au rouge avec un mélange de potasse et d'azotate de potassium (Berzelius), ou avec du bioxyde de baryum (H. Sainte-Claire Deville et Debray); mais les oxydes ainsi formés à température élevée sont insolubles dans tous les dissolvants.

Les seuls procédés connus jusqu'à présent pour engager le rhodium dans une combinaison soluble sont : 1° l'attaque du métal par le chlore au rouge sombre en présence des chlorures de potassium, de sodium ou de baryum (il se forme un chlorure double soluble dans l'eau); 2° la dissolution du métal dans le sulfate acide de potassium fondu au rouge sombre (il se forme à la suite de fusions plusieurs fois répétées un sulfate soluble dans l'eau); 3° la dissolution des alliages du rhodium dans des acides appropriés : c'est ainsi que l'on dissout l'alliage de rhodium et de plomb dans l'acide sulfurique concentré et chaud, l'alliage de rhodium et de cuivre dans l'acide azotique, l'alliage de rhodium et de zinc dans l'eau régale; 4° l'attaque du métal précipité sous forme de noir de rhodium, par l'eau régale ou par l'acide sulfurique concentré.

INFLUENCE DE L'ÉTAT PHYSIQUE DU RHODIUM SUR SES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le rhodium qui provient de la réduction d'une de ses combinaisons salines effectuée par l'hydrogène à haute température se présente généralement sous forme d'une poudre grisâtre et brillante, très poreuse. Cette porosité, non seulement favorise l'oxydation et la chloruration du métal, mais encore développe chez lui une affinité pour l'hydrogène qui est proportionnelle au degré de porosité de la masse et au développement superficiel des cristaux qui ont donné naissance au métal réduit. Celui que l'on obtient à l'aide du chlorure double de rhodium et d'ammonium possède cette propriété à un très haut degré; il absorbe l'hydrogène dès la température ordinaire avec dégagement de chaleur, et, lorsqu'il est saturé de ce gaz, il s'échauffe beaucoup au contact de l'air par suite de l'oxydation de l'hydrogène occlus (Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 629). C'est ce qui explique pourquoi il est nécessaire de laisser refroidir dans un courant d'anhydride carbonique le rhodium réduit de cette façon, lorsqu'on veut en prendre le poids pour une analyse. Le rhodium qui a été précipité de ses dissolutions par le zinc ou le fer, ou par le formiate d'ammoniaque, se dissout à la longue dans l'acide chlorhydrique au contact de l'air, et, si certains métaux, le cuivre ou le plomb par exemple, ont été entraînés dans la précipitation, ceux-ci se dissolvent simultanément (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1782; Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 629).

NOIR DE RHODIUM.

Le rhodium qui a été précipité de ses dissolutions soit par le formiate d'ammoniaque en présence d'acétate d'ammoniaque et d'ammoniaque, soit par l'aldéhyde formique (formol) ou par l'alcool en présence d'un excès de potasse, se présente sous forme d'une poudre noire extrêmement divisée qui jouit de propriétés particulières analogues à celles du noir de platine, et qui est appelée quelquefois *noir de rhodium*. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré et chaud, dans l'eau régale, et dans l'acide chlorhydrique au contact de l'air. Il décompose à la température ordinaire l'acide formique en acide carbonique et en hydrogène avec dégagement de chaleur, (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1782); cette propriété a été utilisée pour déceler et caractériser la présence de l'acide formique dans des liquides qui renfermaient divers produits de fermentations provenant des eaux résiduaires d'une grande ville (Hoppe-Seyler, *Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1917). Il transforme l'alcool, additionné d'un alcali et légèrement chauffé, en acétate alcalin avec dégagement d'hydrogène (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1782). Il décompose l'eau de chlore et les hypochlorites alcalins dissous dans l'eau en dégageant de l'oxygène ; il réduit immédiatement l'ozone

à l'état d'oxygène ordinaire ; ces décompositions s'effectuent même dans l'obscurité (Schœnbein, *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XCVIII, p. 76). Ces réactions tendent à démontrer que le noir de rhodium retient de l'oxygène, soit occlus, soit engagé dans une combinaison facilement dissociable.

D'après Hoppe-Seyler (*Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 117), il agirait dans certains cas comme le palladium hydrogéné, ce qui indiquerait que de l'hydrogène y est occlus ou retenu à l'état d'hydrure.

Il a servi, de même que l'iridium réduit, étant appliqué sur la porcelaine et porté à haute température, à faire des *noirs* très appréciés (Frick, *Poggend. Ann.*, t. XXXI, p. 17).

On ne connaît donc pas exactement la nature du noir de rhodium ; sa composition, et par suite ses propriétés, doivent varier suivant les conditions dans lesquelles il a été préparé. Le noir de rhodium dont l'activité est épuisée recouvre ses propriétés spéciales par des lavages à l'eau et par la dessiccation à la température ordinaire ; mais il les perd si on le chauffe à température très élevée, et il se comporte alors comme le rhodium finement pulvérisé obtenu par d'autres procédés.

USAGES DU RHODIUM.

Le rhodium sert principalement à former avec le platine des alliages infusibles et inattaquables dont on fait des pinces thermo-électriques, des fils, des instruments de laboratoire, etc.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LES MÉTAUX.

ALLIAGES DU RHODIUM.

RHODIUM ET ARGENT.

Lorsqu'on fond du rhodium avec de l'argent dans les proportions de 1 partie du premier pour 3, 4, 5, 6 parties du second, on obtient des alliages très malléables, plus fusibles que le rhodium, mais beaucoup moins fusibles que l'argent. Chauffés pendant longtemps au-dessous de leur point de fusion, ces alliages se recouvrent d'une couche noirâtre d'oxyde (Berzelius). L'acide azotique les attaque et laisse le rhodium indissous (Wollaston).

RHODIUM ET BISMUTH.

En fondant ensemble 1 partie de rhodium et 3 parties de bismuth, on obtient un alliage entièrement soluble dans l'acide azotique (Wollaston).

RHODIUM ET CUIVRE.

L'alliage de ces deux métaux, fait dans les mêmes proportions que l'alliage de rhodium et de bismuth, se dissout intégralement comme lui dans l'acide azotique (Wollaston).

RHODIUM ET FER.

Un alliage formé de parties égales de rhodium et d'acier possède une densité égale à 9,176, et fournit un miroir d'un bel éclat qui ne se ternit pas à l'air. Le rhodium ajouté à l'acier dans la proportion de 1/100e améliore considérablement les outils tranchants. Les alliages de rhodium et d'acier sont assez facilement attaqués par les acides même étendus, et d'autant plus vivement que la proportion de rhodium est moindre; ces alliages soumis à la trempe résistent davantage aux acides que ceux qui ne l'ont pas été (Faraday et Stodart, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXI, p. 62).

RHODIUM ET OR.

Un alliage de rhodium (1 partie) et d'or (4 à 5 parties) est peu fusible, très ductile; il possède la couleur de l'or. Un alliage fait avec 1 partie de rhodium et 6 parties d'or est plus fusible que le précédent, mais moins cependant que l'or. Tous deux sont inattaquables par l'acide azotique, mais ils s'oxydent par la calcination (Wollaston).

On a trouvé dans la nature, ou plutôt dans des lingots d'or provenant de fontes effectuées avec des minerais d'or à la Maison du Départ [Apartado] de Mexico, des alliages d'or et de rhodium en diverses proportions. Deux ont été analysés; ils avaient pour densité l'un 15,5 et l'autre 16,8; le premier renfermait 38,6 de rhodium, 61,2 d'or et 0,20 d'argent pour 100; le second renfermait 43 de rhodium et 57 d'or pour 100 (A. Del Rio, *Ann. Chim. et Phys.* [2], t. XXIX, p. 137). On a donné à ces alliages le nom d'*or rhodié* ou de *rhodite*.

Dans les essais d'or par coupellation, le rhodium, tant que sa proportion ne dépasse pas 2 millièmes, n'exerce aucune action sur le phénomène de l'éclair; au delà de 2,5 millièmes, la surfusion et l'éclair ne se manifestent plus, et le bouton, au lieu d'être d'un blanc mat comme l'argent, prend une teinte rose qui brunit de plus en plus quand on augmente la proportion de rhodium : c'est le seul des métaux du groupe du platine dont la présence au delà de 2,5 millièmes puisse être ainsi décelée par une modification aussi apparente dans la marche de la coupellation (Riemsdyck, *Ann. Chim. et Phys.* [5], t. XX, p. 77).

Le rhodium ne s'allie pas au mercure; toutefois, lorsqu'il est en faible proportion dans un alliage, il n'empêche pas l'amalgamation de l'or.

RHODIUM ET PLATINE.

L'alliage renfermant 30 de rhodium et 70 de platine pour 100 est plus fusible que le rhodium ; il se laisse travailler facilement et n'est pas attaqué par l'eau régale (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XLIV, p. 1101). Lorsqu'on force la proportion de platine, une partie du platine se dissout dans l'eau régale et tout le rhodium reste dans le résidu (Rose).

Les alliages renfermant moins de 5 pour 100 de rhodium sont complètement solubles dans l'eau régale.

Les alliages que nous venons d'examiner sont-ils de véritables combinaisons, ou bien renferment-ils, dissous dans l'un des deux métaux en excès, un alliage en proportions chimiquement définies? On ne peut que le supposer, rien ne l'établit d'une façon certaine. Au contraire, les alliages d'étain, de plomb et de zinc, que nous allons décrire, sont intéressants à plus d'un titre. D'abord il se manifeste, au moment de leur formation, un dégagement de chaleur assez considérable pour être apprécié à première vue, ce qui est généralement l'indice d'une combinaison véritable; ensuite, lorsqu'on les traite par un acide dans certaines conditions, l'excès d'étain, de plomb, de zinc est dissous, et il reste comme résidu un composé chimiquement défini; enfin, leurs produits d'oxydation jettent un jour tout nouveau sur la nature des prétendus métaux allotropiques de Bunsen (1).

RHODIUM ET ÉTAIN.

$RhSn^3$.

On fond dans un creuset de porcelaine 1 partie de rhodium avec 50 parties d'étain: comme cette combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable, il faut avoir soin d'ajouter peu à peu le rhodium pulvérulent à l'étain fondu; on brasse le mélange, on recouvre le creuset, puis on chauffe pendant quelques instants et on laisse refroidir. Le culot est mis en contact pendant douze à quinze heures avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, à une température voisine de 0°. L'excès d'étain se dissout, et il reste une poudre cristalline, formée d'écailles brillantes et d'appa-

(1) Bunsen fit remarquer le premier, en 1867 (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265), que les alliages formés par les métaux du platine et certains autres métaux tels que le zinc, le plomb et l'étain laissent, quand on les attaque par les acides, des résidus insolubles dans l'eau régale et susceptibles de détoner sous l'action de la chaleur. Il en avait conclu que ces métaux pouvaient exister sous deux formes isomériques. Debray, en 1882 (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCIX, p. 1557), élucida la constitution de ces corps singuliers qui renferment non seulement plusieurs métaux, mais encore de l'oxygène et de l'hydrogène, et quelquefois aussi de l'azote et même du chlore.

rence métallique, ayant pour composition $RhSn^3$ (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1470).

Cet alliage sert avantageusement à la préparation du sesquichlorure de rhodium anhydre (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 266).

	Calculé.		Debray.
Rh.............	103,00	22,63	22,22
3Sn	352,00	77,37	77,78
$RhSn^3$..........	455,00	100,00	100,00

Si l'on emploie pour cette opération de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on obtient encore un résidu; mais celui-ci possède une couleur noirâtre et une apparence graphitoïde; il renferme, outre le rhodium allié à une proportion moindre d'étain, une notable quantité d'oxygène et d'eau; enfin, sa composition varie d'une expérience à l'autre suivant des conditions multiples, telles que dilution de l'acide, température de la réaction, durée du contact, etc. C'est un corps d'origine analogue qui a été décrit autrefois par H. Sainte-Claire Deville et Debray (*Ann. Chim. et Phys.* [4], t. LVI, p. 418) comme un composé défini auquel ils avaient assigné la formule RhSn. Ces résidus, lorsqu'on les chauffe, perdent leur eau et déflagrent avec plus ou moins de vivacité en devenant parfois incandescents et en laissant une poudre qui se dissout dans l'eau régale (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1577). Lorsqu'on prolonge l'action des acides, l'oxydation se continue, il est vrai, mais elle n'augmente pas avec la durée du contact, et, passé une certaine limite, elle diminue avec la durée de l'attaque (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1667).

RHODIUM ET PLOMB.

$RhPb^2$.

On fond ensemble 1 partie de rhodium et 2 ou 3 parties de plomb, en opérant comme pour l'alliage de rhodium et d'étain; on traite ensuite le culot par l'acide azotique ($D = 1,36$) étendu de son volume d'eau qui dissout l'excès de plomb et laisse un résidu d'apparence cristalline ayant pour composition $RhPb^2$. Il se forme en même temps une petite quantité d'une matière noire, très légère, que l'on peut séparer facilement par lévigation.

Le culot obtenu en fondant le rhodium avec cinq fois son poids de plomb est plus facilement attaqué que le précédent par l'acide azotique; le résidu ne renferme plus que des traces de l'alliage $RhPb^2$, mais beaucoup plus de la matière noire.

Enfin, si l'on fond 1 partie de rhodium avec 50 parties de plomb, et si l'on attaque le produit de la fusion par l'acide azotique, le résidu est constitué uniquement par la matière noire dont nous avons parlé ci-dessus.

Cette matière renferme des proportions variables de plomb, de rhodium, d'eau, et d'un mélange gazeux composé d'oxygène et d'azote dans le rapport exigé pour l'anhydride azotique Az^2O^5. La constitution de cette matière n'a pas pu être établie. Elle est soluble dans l'eau régale et dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Cette solubilité dans l'acide sulfurique peut être utilisée pour mettre le rhodium en dissolution sous forme de sulfate. Le sulfate de plomb est précipité pour la majeure partie par un grand excès d'eau; le reste est précipité par l'acide sulfhydrique employé en quantité insuffisante; le plomb se précipitant le premier, le rhodium reste en dernier lieu dans la dissolution; une petite quantité est néanmoins entraînée avec le sulfure de plomb.

Cette matière doit être desséchée à la *température ordinaire* et maniée avec beaucoup de précautions; en effet, elle détone violemment lorsqu'on la frotte avec un corps dur et surtout quand on la chauffe; elle dégage alors un mélange de vapeurs nitreuses et d'azote, en laissant un alliage de rhodium et de plomb partiellement oxydé (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XC, p. 1195; t. CIV, p. 1577).

RHODIUM ET ZINC.

$RhZn^2$.

On fond au rouge faible 1 partie de rhodium avec 3 à 4 parties de zinc; on opère comme pour les alliages précédents, mais on a soin, avant chaque addition de rhodium, de décaper la surface du bain de zinc fondu en y projetant quelques fragments de chlorure d'ammonium pulvérisé : cette opération demande quelques précautions, car il se développe, par l'union du zinc avec le rhodium, une telle quantité de chaleur qu'une partie du zinc se trouve volatilisée. Le culot est traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud; celui-ci dissout l'excès de zinc et laisse une poudre cristalline qui est un alliage $RhZn^2$.

Ce composé déflagre avec vivacité lorsqu'on le chauffe. Il se dissout intégralement dans l'eau régale; cette dissolution offre un moyen commode de purifier le rhodium en passant par le chlorure chloropurpuréorhodique (Voir *Chlorure chloropurpuréorhodique*).

Si l'on prolonge l'action de l'acide chlorhydrique sur le culot primitif, on observe que le liquide, sous la double influence de l'air et de l'acide, se colore en rouge, probablement par suite de la formation d'un produit d'altération oxygéné de l'alliage $RhZn^2$, produit plus facilement soluble que l'alliage lui-même (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 417).

Debray, dans des expériences ultérieures, a rectifié ses conclusions primitives. Il a reconnu que, comme dans le cas de l'alliage de rhodium et d'étain, le résidu qui provient de l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud sur l'alliage de rhodium et de zinc est un produit de destruction renfermant

de l'oxygène et de l'eau. Au contraire, par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique sur le culot primitif, on ne peut obtenir d'alliages cristallisés analogues ou comparables à celui d'étain et de rhodium : s'il s'en forme, ils cristallisent dans la masse du métal, mais ils ne résistent pas à l'action de l'acide dilué (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1580).

Debray explique de la façon suivante le mécanisme qui préside à la formation des produits d'altération de ces alliages (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CIV, p. 1667). Si le rhodium est simplement dissous dans l'autre métal, les acides dissolvent ce métal et laissent le rhodium. Si au contraire il s'est effectué entre le métal précieux et le métal commun une combinaison accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, comme cela a lieu dans le cas du zinc, du plomb et de l'étain, il s'établit, au contact des acides, une action électrique entre les métaux combinés. Il se produit des phénomènes assez compliqués, analogues à ceux que l'on observe dans l'électrolyse des solutions de certains sels, phénomènes dont on peut citer comme exemples la formation du peroxyazotate ou celle du peroxysulfate d'argent pendant l'électrolyse des solutions d'azotate ou de sulfate d'argent. La matière complexe qui prend alors naissance dans ces conditions renferme, outre les métaux constituants de l'alliage primitif, de l'eau, de l'oxygène, et quelquefois de l'azote si l'on a employé l'acide azotique.

On conçoit facilement la perturbation que la présence du bismuth, du cuivre, de l'étain, du plomb et du zinc apporte dans l'analyse des alliages formés par ces métaux et les métaux de la série du platine ; aussi ces alliages doivent-ils être analysés par des méthodes spéciales, pour le détail desquelles nous devons renvoyer aux mémoires originaux de H. Sainte-Claire Deville et à ceux de Debray (Voir notamment *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LVI, p. 447, 463, 480, 494).

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE FLUOR.

On ne connaît pas les combinaisons du rhodium avec le fluor : les difficultés que l'on rencontrait jusqu'à ces dernières années, avant les travaux de Moissan, pour préparer le fluor expliquent cette lacune dans le cas particulier du fluorure de rhodium et de ses fluorures doubles.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE CHLORE.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul chlorure de rhodium : le sesquichlorure Rh^2Cl^6. Le chlorure intermédiaire Rh^2Cl^5 (ou $Rh^4Cl^{10} = 2\,RhCl^2, Rh^2Cl^6$) de Berzelius n'était qu'un mélange de sesquichlorure et de métal ; le chlorure RhCl obtenu par l'action du chlore au rouge sur le métal par Berzelius, ou

sur le sulfure par Fellenberg, ne sont pas non plus des composés définis (Claus, *Beitr.*, 1854, p. 63; *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, 179; Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 437; Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 277).

Th. Wilm (*Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 3033 et 3039) avait décrit le sel double $Rh^2Cl^4.8AzH^4Cl.7H^2O$ d'un chlorure hypothétique Rh^2Cl^4 : ce sel double doit être considéré comme une combinaison particulière décrite plus loin sous le nom de chloronitrate de rhodium et d'ammonium : $Rh^2Cl^6,6AzH^4Cl,2(AzH^4,AzO^3)$ (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 227), ce dont Th. Wilm a d'ailleurs reconnu lui-même plus tard l'exactitude (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 143).

SESQUICHLORURE DE RHODIUM.

Le sesquichlorure de rhodium existe sous deux modifications : l'une obtenue par voie sèche est anhydre et insoluble dans l'eau, l'autre obtenue par voie humide est hydratée et soluble dans l'eau.

I — SESQUICHLORURE DE RHODIUM ANHYDRE.

Rh^2Cl^6.

PRÉPARATION.

1° Il prend naissance lorsqu'on chauffe au rouge sombre le rhodium dans un courant de chlore; mais, par suite de son instabilité aux températures supérieures à 440°, il est en partie décomposé et renferme toujours un excès de métal.

2° Jörgensen l'a obtenu en chauffant dans un courant de chlore sec le chlorure chloropurpuréorhodique $[Cl^2.Rh^2.10\ AzH^3]\ Cl^4$ (*Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 433; *Deut. chem. Gesell.*, t. XVI, p. 1862).

Cette réaction, ne s'effectuant qu'au rouge sombre, c'est-à-dire à une température à laquelle le chlorure commence à n'être plus stable, doit donner, comme l'action du chlore sur un métal réduit et très divisé, un chlorure ayant subi un commencement de décomposition.

3° On l'obtient en traitant par le chlore, à la température de 440°, l'alliage de rhodium et d'étain $RhSn^3$. On place cet alliage dans une nacelle, au milieu d'un tube disposé de façon à être chauffé par la vapeur de soufre. On commence par chasser, à la température ordinaire, au moyen d'un courant de gaz inerte (azote ou acide carbonique) parfaitement desséché, l'air et l'humidité de l'appareil; puis on remplit celui-ci de chlore bien sec et bien exempt d'air, et l'on chauffe progressivement la matière en maintenant un courant rapide de chlore. Lorsque tout le bichlorure d'étain est chassé, on laisse refroidir dans le chlore, puis on remplit de nouveau l'appareil d'azote ou d'acide carbonique sec avant de retirer la nacelle (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 265).

4° On chauffe dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec le sesquichlorure de rhodium hydraté, ou bien le chlorure double de potassium $Rh^2Cl^6.6KCl,3H^2O$, ou bien celui de sodium $Rh^2Cl^6.6NaCl,18H^2O$. Il faut avoir soin d'élever progressivement et lentement la température jusqu'à 175°-180° et de l'y maintenir tant que toute l'eau d'hydratation n'est pas chassée; alors on la chauffe à 440°, température à laquelle la transformation du sesquichlorure hydraté en sa modification insoluble a lieu rapidement; on laisse refroidir dans un courant d'anhydride carbonique. Dans ces conditions il ne se forme pas de sesquioxyde de rhodium, et le résidu de l'opération est constitué dans le premier cas par le sesquichlorure anhydre Rh^2Cl^6, dans les deux derniers par ce sesquichlorure mélangé d'un chlorure alcalin; celui-ci est enlevé par des lavages à l'eau et le sesquichlorure anhydre est séché à 105°-110° dans un courant d'anhydride carbonique.

On ne peut employer le sesquichlorure double de rhodium et d'ammonium $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$ qui donne lieu à la formation de bases purpuréorhodiques ou de produits de décomposition de celles-ci.

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249.)

5° On dessèche à 175°-180°, dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, le sesquichlorure de rhodium hydraté, ou à 100°-105° dans une étuve à air sec les sesquichlorures doubles hydratés de potassium, d'ammonium ou de sodium; ensuite on les chauffe à 440° dans un courant de chlore pur et sec, puis on laisse refroidir dans un courant d'anhydride carbonique; enfin, s'il y a lieu, on enlève par des lavages à l'eau le chlorure alcalin mélangé au sesquichlorure anhydre, et on sèche à nouveau comme précédemment. Ce procédé est plus pratique que le précédent.

Dans le cas où l'on veut avoir le sesquichlorure Rh^2Cl^6 absolument exempt de chlorure alcalin, il faut avoir recours à la décomposition du sesquichlorure de rhodium et d'ammonium anhydre effectuée dans un courant de chlore à 440°.

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249.)

PROPRIÉTÉS.

Le sesquichlorure de rhodium anhydre est une poudre d'un rouge plus ou moins foncé, très légère, conservant la forme extérieure cristalline ou amorphe du corps qui a servi à le préparer. Il n'est stable qu'aux températures inférieures à 450°. Lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote, il se décompose dès le rouge naissant, et perd d'autant plus de chlore que la température est plus élevée; on peut même, en le chauffant dans le vide au rouge vif pendant un temps suffisamment long, obtenir le métal presque entièrement exempt de chlore (Debray). Le corps d'apparence cristalline, couleur fleur de pêcher, que l'on volatilise lorsqu'on chauffe le sesquichlorure ou le métal au rouge vif dans un courant rapide de chlore, n'est pas, comme on l'a prétendu, le sesquichlorure sublimé : c'est un produit de destruction du sesquichlorure dont la composition varie suivant les conditions de l'expérience (Leidié).

Le sesquichlorure anhydre est insoluble dans l'eau et dans les acides; il est réductible par l'hydrogène au rouge sombre. Lorsqu'on le chauffe à 440° dans un courant de chlore avec un grand excès de chlorure de potassium, de sodium (Debray) ou de baryum (Bunsen), il s'y combine et donne naissance à un chlorure double soluble dans l'eau. Cette réaction, inverse de celle qui a servi à la former, provient de ce fait qu'un grand excès de chlorure alcalin (cinq fois au moins son poids) lui donne de la stabilité, empêche sa décomposition et, par suite, sa transformation en chlorure insoluble sous l'influence de la chaleur.

Il est décomposable à la longue par une solution concentrée et froide de potasse ou de soude, et se comporte alors comme une dissolution de Rh^2O^3 dans les alcalis. Il est soluble à chaud dans les tartrates alcalins de potasse et de soude à réaction fortement alcaline, dans les mêmes oxalates à réaction très faiblement alcaline, enfin dans le cyanure de potassium ou de sodium en solution concentrée : de ces deux dernières réactions la première donne les oxalates doubles, la seconde donne naissance à un rhodicyanure et permet de constater que le sesquichlorure de rhodium préparé à une température supérieure à 500° renferme toujours du métal non combiné (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CVI, p. 1076; t. CXXIX, p. 1249).

Analyse :

	Calculé.		Leidié.		Claus.
2Rh.........	206,00	49,28	49,31	49,27	50,40
6Cl..........	212,22	50,72	50,39	50,21	»
Rh^2Cl^6.......	418,22	100,00			

II. — SESQUICHLORURE DE RHODIUM HYDRATÉ.

$Rh^2Cl^6,8H^2O$.

PRÉPARATION.

1° On traite le chlorure double de rhodium et de potassium $Rh^2Cl^6.4KCl$ dissous dans l'eau, par un léger excès d'acide hydrofluosilicique; la liqueur filtrée, privée du sel de potassium, est évaporée à sec; le résidu est repris par l'eau, afin d'éliminer un peu de fluosilicate de potassium; enfin, la liqueur filtrée de nouveau est évaporée à sec afin de chasser l'excès d'acide fluosilicique (Berzelius).

2° On dissout dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de rhodium hydraté, après l'avoir préalablement privé par des lavages à l'acide azotique faible des traces de potasse ou de soude qu'il entraîne lorsqu'on le précipite par ces alcalis; la liqueur est ensuite évaporée à sec au bain-marie (Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, II, p. 180).

En pratique, il est impossible d'enlever au sesquioxyde, par des lavages aux acides faibles, tout l'alcali qu'il retient. On a conseillé de reprendre par l'alcool

absolu le mélange de sesquichlorure et de chlorure double que l'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde récemment précipité par la potasse ou la soude du chlorure double de potassium ou de sodium. L'alcool est évaporé à froid pour éviter la réduction du sesquichlorure; enfin, le résidu sec est repris par l'eau et la solution filtrée est évaporée dans le vide sec, au-dessus de fragments de potasse ou de chaux vive à la température ordinaire (Debray). Ce procédé est de beaucoup préférable au premier, à condition d'employer de l'alcool absolument exempt d'aldéhyde ou d'autres produits réducteurs.

3° Le procédé suivant a l'avantage : 1° sur celui de Berzelius, de donner ce chlorure exempt d'alcali; 2° sur celui de Debray, d'éviter l'emploi de l'alcool qui est la cause presque inévitable de phénomènes de réduction. Il permet, de plus, d'éviter la cristallisation préalable d'un chlorure double, et d'opérer directement sur le produit qui résulte de l'attaque du rhodium par le chlore au rouge en présence d'un excès de chlorure de sodium.

Le sel double, ou le produit brut de l'attaque du rhodium par le chlore en présence de NaCl employé en excès, est dissous dans le double de son poids d'eau; la dissolution filtrée est additionnée de son volume d'acide chlorhydrique (solution des laboratoires) et maintenue au froid pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on sépare le liquide d'avec les cristaux de chlorure de sodium qui se sont déposés, et l'on y fait passer jusqu'à refus, en refroidissan à 0°, un courant de gaz acide chlorhydrique; on maintient la dissolution, placée dans un vase parfaitement bouché, dans une enceinte voisine de 0°, et, au bout de cinq à six jours, on décante de nouveau. La dissolution est évaporée doucement, à température peu élevée, jusqu'à consistance sirupeuse, puis placée dans le vide au-dessus de fragments de potasse, jusqu'à ce que la matière soit assez sèche pour pouvoir être détachée du vase qui la renferme.

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIX, p. 1249.)

PROPRIÉTÉS.

On obtient ainsi une matière amorphe, rouge brique foncé, très déliquescente. Celle-ci, chauffée à l'air, se décompose à partir de 100°-105°, en sesquioxyde Rh^2O^3 et HCl. Au-dessous de 100°, entre 90° et 95°, elle conserve encore $4H^2O$; Claus lui en attribuait $8H^2O$. Pour la transformer en chlorure anhydre, il faut la dessécher dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec; elle est complètement déshydratée à 180°, mais reprend de l'eau quand on n'a pas dépassé cette température; dès 360° (étuve à vapeur de mercure), elle commence à se transformer, dans une atmosphère de chlore ou de gaz acide chlorhydrique, en sa variété anhydre et insoluble Rh^2Cl^6; la transformation est très rapide à 440°.

Berzelius prétendait qu'une température élevée le changeait sans décomposition dans sa modification en anhydre et insoluble : cela n'est exact que si l'on opère à l'abri de l'oxygène, dans un courant de gaz acide chlorhydrique, et que l'on ne dépasse pas la température de 440°-450°; tandis que si, au contraire, on le chauffe sans précautions à l'air, la chaleur le décompose en sesquioxyde et en acide chlorhydrique; cette décomposition

commence dès la température de 100°, mais elle est très lente; elle s'effectue totalement et rapidement à 140° (Leidié).

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, très soluble dans l'alcool même absolu, insoluble dans l'éther; sa dissolution alcoolique est rougeâtre, sa dissolution aqueuse est jaune.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il donne le sulfate de rhodium (Leidié). Bouilli avec un grand excès d'ammoniaque, il donne naissance au chlorure chloropurpuréorhodique. Claus lui attribue huit molécules d'eau de constitution; mais on a constaté que, suivant les conditions, la quantité d'eau renfermée dans le produit desséché à la température ordinaire dans le vide sec variait d'une expérience à l'autre; il ne semble donc pas être un hydrate défini.

(Leidié), *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 263, 264, 270. (*Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CVI, p. 1076, et t. CXXIX, p. 1249.)

Lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques de sesquichlorure de rhodium et de mercaptan, il se forme un précipité jaunâtre, amorphe, auquel Claesson donne la formule $Rh^2(C^2H^4[H^2S])^6$ (*Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XV, p. 193).

CHLORURES DOUBLES.

SYN. — *Chlororhodites.*

Le sesquichlorure de rhodium forme avec les chlorures alcalins, avec le chlorure d'ammonium et avec les chlorhydrates d'amines, des chlorures doubles cristallisés, appelés quelquefois chlororhodites.

CHLORURE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM. — (A). SEL HEXAPOTASSIQUE.

$Rh^2Cl^6.6KCl,3H^2O$.

Préparation. — On l'obtient en décomposant l'azotite de rhodium et de potassium $Rh^2(AzO^2)^6.6(KAzO^2)$ par le double de son poids d'acide chlorhydrique concentré et bouillant; lorsque la dissolution est complète et que tous les produits nitreux ont été chassés, on laisse refroidir; ce sel cristallise par refroidissement, on le lave à l'alcool étendu de son volume d'eau, et on l'essore entre des feuilles de papier buvard (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI, p. 106).

Propriétés. — Il cristallise en prismes rouge grenat très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; il est décomposable par l'eau en chlorure de potassium et en chlorure renfermant quatre molécules de chlorure de potassium $Rh^2Cl^6.4KCl$.

Ce sel avait été primitivement obtenu par Claus (*Beitr.*, p. 72) dans l'attaque de certains résidus de platine par l'eau régale, et par Berzelius en faisant passer jusqu'au refus dans une solution saturée du chlorure $Rh^2Cl^6.4KCl$, un

courant de gaz acide chlorhydrique; mais son existence avait été contestée parce que les propriétés rapportées par plusieurs auteurs étaient des plus contradictoires; or ces contradictions s'expliquent par le fait du dédoublement qu'il subit sous l'influence de l'eau.

CHLORURE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM. — (B). SEL TÉTRAPOTASSIQUE

$Rh^2Cl^6.4\,KCl$.

Préparation. — 1° On mélange intimement du rhodium finement pulvérisé avec son poids de chlorure de potassium; on chauffe ce mélange au rouge naissant, dans un courant de chlore sec, jusqu'à ce que ce gaz ne soit plus absorbé. La masse est traitée par l'eau pour séparer le métal non attaqué, et la dissolution filtrée est additionnée d'alcool pour précipiter le sel double: celui-ci est repris par l'eau et cristallise par évaporation spontanée de sa dissolution (Berzelius).

2° On peut aussi l'obtenir par évaporation d'une dissolution renfermant les deux chlorures pris en proportions convenables (Leidié).

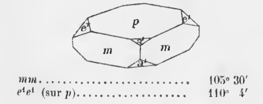
3° Il prend naissance lorsqu'on dissout dans l'eau le chlorure précédent (A) et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Le chlorure $Rh^2Cl^6.6\,KCl,3\,H^2O$, n'étant stable qu'en présence d'un grand excès d'acide, se dédouble sous l'influence de l'eau en chlorure de potassium et en chlorure double $Rh^2Cl^6.4\,KCl$ (Leidié).

Propriétés. — Il cristallise anhydre sous forme de petits prismes orthorhombiques rouge grenat.

Il est soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que le chlorure $Rh^2Cl^6.6\,KCl,3\,H^2O$ et que le sel double de sodium; il est insoluble dans l'alcool.

Berzelius le décrit comme renfermant deux molécules d'eau de cristallisation. Comme il le préparait en ajoutant du chlorure de potassium à du chlorure double de rhodium et de sodium, il est probable que le sel $Rh^2Cl^6.4\,KCl$ qui, par évaporation, cristallisait le premier en vertu de sa moindre solubilité, se déposait mélangé du chlorure double de rhodium et de sodium qui est hydraté.

Détermination cristallographique. — Prismes orthorhombiques aplatis suivant *p*.



mm........................	105° 30′
e^1e^1 (sur *p*)................	110° 4′

d'où :

$$a : b : c :: 0{,}7604 : 1 : 0{,}6993.$$

(Dufet, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 272.)

CHLORURE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM. — (A.) SEL HEXAAMMONIQUE.

$Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$.

Préparation. — 1° On évapore une solution concentrée de sesquichlorure de rhodium en présence d'un excès de chlorure d'ammonium (Berzelius, Claus).

2° On traite par l'eau la combinaison décrite plus bas sous le nom de chloronitrate de rhodium et d'ammonium, et l'on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée. Ce procédé indirect présente l'avantage de fournir des cristaux qui ne sont pas mélangés de sel ammoniac entraîné pendant la cristallisation (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 274, 277).

Propriétés. — Ce sel cristallise en prismes orthorhombiques rouge grenat. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans les dissolutions concentrées de sel ammoniac, insoluble dans l'alcool. Il laisse du rhodium métallique par calcination et réduction dans l'hydrogène. Bouilli avec l'ammoniaque, il donne naissance au chlorure chloropurpuréorhodique. Il se dissocie partiellement en dissolution étendue.

Détermination cristallographique (1). — Prismes orthorhombiques.

Formes observées : m, e^1, h^1, g^1.

$$a : b : c :: 0,8617 : 1 : 0,4924.$$

	Calculés.	Mesurés.
mm.............	(110) (1$\bar{1}$0)	98° 30′
e^1e^1 sur (*mp*)......	(011) (0$\bar{1}$1)	127° 34′

(Keferstein, *Ann. Poggend.*, t. XCIX, p. 281 ; Rammelsberg, *Handbuch der Krist. Chem.*, t. I, p. 280.)

Keferstein le regarde comme isomorphe du sel d'iridium correspondant; mais cet isomorphisme paraît douteux, d'abord parce que ces mesures sont incomplètes, et ensuite parce que des erreurs ont été commises par lui dans l'étude du sel d'iridium (Dufet, *Bull. Soc. française de Minéralogie*, t. XIII, p. 207).

CHLORURE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM — (B). SEL TÉTRAAMMONIQUE.

$Rh^2Cl^6.4AzH^4Cl,2H^2O$.

Les indications relatives à ce chlorure double sont contradictoires.

Vauquelin (*Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XCIII, p. 204) et Claus (*Beitr.*,

(1) Ces angles sont ceux que forment les faces entre elles. Dans quelques notations, on emploie les angles des normales ; il suffirait alors de remplacer par leurs suppléments les angles ci-dessus énoncés.

Cette observation s'applique à toutes les déterminations cristallographiques qui figurent dans cet ouvrage et qui, toutes, ont été transformées dans le même système. E. L.

1854, p. 71, 73) l'ont obtenu accidentellement, soit dans le traitement des résidus de préparation de platine, soit dans l'évaporation des eaux mères provenant de la cristallisation du chlorure double $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$. On ne peut le reproduire en faisant cristalliser le mélange des dissolutions des deux chlorures pris en proportions équivalentes. Lorsqu'on traite le chloronitrate de rhodium et d'ammonium par de l'eau, il se forme, d'après Leidié (*Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 277), le chlorure $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$ que l'on peut faire cristalliser, et les eaux mères renferment du sesquichlorure Rh^2Cl^6, le chlorure d'ammonium non combiné au sesquichlorure ayant disparu sous l'influence de l'eau régale. D'après Th. Wilm, la réaction est plus complexe : en présence d'une petite quantité d'eau, et par conséquent d'une eau régale concentrée, puisque celle-ci est un des produits secondaires de la réaction, le sel $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$ prend seul naissance; en présence d'une grande quantité d'eau, c'est-à-dire l'eau régale étant diluée, il prend naissance un autre chlorure qui est le sel $Rh^2Cl^6.4AzH^4Cl,2H^2O$ plus ou moins mélangé avec le premier.

Ces réactions et ces transformations peuvent être observées au microscope; mais Th. Wilm n'a pas pu déterminer exactement les circonstances qui permettent d'obtenir en grand tel ou tel de ces deux chlorures doubles (*Soc. chim. russe*, 7/19 mai 1892; *Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 143; *Zeit. für anorg. Chem.*, t. II, p. 51, 63).

CHLORURE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

$Rh^2Cl^6.6NaCl,18H^2O$.

Préparation. — On le prépare comme le chlorure $Rh^2Cl^6.4KCl$, en chauffant au rouge sombre, dans un courant de chlore, un mélange de rhodium pulvérisé et de chlorure de sodium.

Propriétés. — Il cristallise en octaèdres rhomboïdaux de 75° d'un rouge grenat. Il est soluble dans une fois et demie son poids d'eau, insoluble dans l'alcool; il est efflorescent; il fond dans son eau de cristallisation (Wollaston, Berzelius). L'assertion de Claus (*Beitr.*, 1854, p. 69), d'après laquelle il cristalliserait en prismes tricliniques avec vingt-quatre molécules d'eau, n'est plus admise; c'est la formule de Berzelius (*Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 437) qui a été reconnue exacte. Les analyses qu'en ont données Thomson (*Journ. de Schweigger*, t. XLVII, p. 62) et Biewend (*Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XV, p. 126) sont également inexactes.

CHLORURE DE RHODIUM ET DE BARYUM.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange de rhodium et de chlorure de baryum chauffé au rouge, et si l'on traite ensuite par l'eau la masse

refroidie, on obtien une dissolution renfermant du sesquichlorure de rhodium et du chlorure de baryum probablement à l'état de chlorure double $Rh^2Cl^6.3BaCl^2$; ce procédé a servi à Bunsen (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265) pour faire entrer le rhodium dans une combinaison soluble. On obtient un mélange identique lorsqu'on attaque par l'acide chlorhydrique bouillant l'azotite de rhodium et de baryum $Rh^2(AzO^2)^6.3(Ba(AzO^2)^2),12H^2O$ (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI, p. 108), ce qui semblerait vérifier la formule ci-dessus. On n'a pas obtenu sous forme cristallisée le chlorure double de rhodium et de baryum.

CHLORURES DOUBLES FORMÉS AVEC LE PLOMB, L'ARGENT ET LE MERCURE.

Lorsqu'on verse dans une dissolution de sesquichlorure de rhodium une dissolution d'azotate de plomb, d'azotate d'argent ou d'azotate mercureux, on obtient des précipités plus ou moins colorés en rose. Claus (*Beitr.*, 1854, p. 73), les considérant comme des chlorures doubles analogues aux chlorures doubles alcalins, leur a assigné, sans en donner d'ailleurs l'analyse, des formules correspondantes :

$$Rh^2Cl^6.3PbCl^2 \quad — \quad Rh^2Cl^6.6AgCl \quad — \quad Rh^2Cl^6.3Hg^2Cl^2.$$

En réalité ces précipités ne sont pas des combinaisons, mais plutôt des espèces de laques constituées par du chlorure de plomb, du chlorure d'argent, du chlorure mercureux ayant entraîné avec eux dans leur précipitation des quantités de rhodium souvent assez considérables, mais variables avec la concentration des liqueurs (Leidié).

CHLORURE DE RHODIUM ET CHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE.

$$Rh^2Cl^6[Co^2Cl^6.12AzH^3].$$

Lorsqu'on mélange des dissolutions aqueuses de chlorure double de rhodium et de potassium et de chlorure lutéocobaltique, il se forme un précipité jaune pâle complètement insoluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant. La potasse le décompose, il se dégage de l'ammoniaque, et le résidu se dissout dans l'acide chlorhydrique avec formation de chlorure de rhodium et de chlorure de cobalt (Gibbs, *Sill. Amer. Journ.* [2], t. XXXVII, p. 57; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XCIV, p. 10).

La formation de ce sel avait été utilisée par Gibbs pour la séparation des métaux du platine entre eux. Cette méthode n'a jamais pu être mise en pratique.

CHLORURE DE RHODIUM ET CHLORHYDRATES DE MÉTHYLAMINES.

Le sesquichlorure de rhodium se combine aux chlorhydrates de monométhylamine, de diméthylamine et de triméthylamine. On prépare ces combinaisons en mélangeant les dissolutions concentrées et chaudes du sesquichlorure de rhodium et du chlorhydrate de l'amine. Par refroidissement, et surtout par évaporation dans le vide, on obtient le chlorure double cristallisé; on facilite la cristallisation en employant un excès du chlorhydrate de l'amine dans lequel le chlorure double est moins soluble que dans l'eau pure. C'est ainsi que l'on a préparé les corps suivants (Vincent, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CI, p. 322) :

1° Avec la *monométhylamine :* $Rh^2Cl^6.8(AzH^2[CH^3].HCl)$.

Longs prismes minces, rouge grenat foncé, anhydres, stables jusqu'à 140°, paraissant orthorhombiques (Vincent).

2° Avec la *diméthylamine :* $Rh^2Cl^6.6(AzH[CH^3]^2.HCl),3H^2O$.

Prismes orthorhombiques rouge grenat, efflorescents (Vincent).

Détermination cristallographique [1]. — Leur forme primitive est orthorhombique : $mm = 76°,1$ (angle des normales), $b/h = 2,0126$. Ils présentent les faces h^3 b^2 h^1, cette dernière peu développée.

	Calculés.	Mesurés.
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ en avant.........	»	53° 28′ 5″
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ de côté...........	»	70° 17′ 5″
$h^3 h^3$..................	68° 40′	66 à 68° 4′ 0″
mm..................	76° 1′	»
$b^{\frac{1}{2}} h^3$..................	45° 49′	45° 45′ 0″

(Friedel, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CI, p. 322.)

3° Avec la *triméthylamine :* $Rh^2Cl^6.6(Az[CH^3]^3.HCl),9H^2O$.

Longs prismes rouge grenat, très solubles dans l'eau (Vincent).

CHLORONITRATE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM.

$Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,2AzH^4AzO^3$.

Préparation. — On obtient ce corps en ajoutant à une dissolution de sesquichlorure de rhodium de l'eau régale et un grand excès de chlorure d'ammonium, ou à une solution fortement chlorhydrique de sesquichlorure de rhodium de l'azotate d'ammonium; la liqueur abandonnée à elle-même laisse déposer au bout d'un certain temps des écailles d'un rouge violacé semblables à du sesquichlorure de chrome : on les recueille, on les essore sur un corps poreux et on les dessèche dans le vide au-dessus de fragments de chaux vive.

(1) Voir la note de la page 291.

Propriétés. — Ce corps supporte une température de 100° à 105° sans sa décomposer. Il est insoluble dans les dissolutions saturées et froides de chlorure d'ammonium. Il est très soluble dans l'eau, mais décomposable par elle : pendant cette dissolution, il se forme des produits nitrés et chlorés analogues à ceux qui résultent de l'action réciproque des acides azotique et chlorhydrique l'un sur l'autre et de l'eau régale sur l'ammoniaque ; le liquide abandonné à lui-même laisse déposer, par évaporation spontanée, des cristaux du chlorure double $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$, et les eaux mères renferment, outre une partie de ce sel, du sesquichlorure de rhodium ; d'après Th. Wilm, elles renfermeraient aussi le chlorure double $Rh^2Cl^6.4AzH^4Cl,2H^2O$ (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 143). Ce chloronitrate n'est stable qu'en présence de l'eau régale et du chlorure d'ammonium. La formation de ce composé pourrait être utilisée pour la séparation du rhodium d'avec d'autres métaux lorsqu'on traite la mine de platine par le procédé de Claus pour en extraire le rhodium ; mais alors il faut bien tenir compte de la faible solubilité de ce produit dans l'acide azotique lorsqu'on veut se servir de la solution concentrée de chlorure d'ammonium pour séparer le platine et l'iridium d'avec le rhodium, car, dans ces conditions, les trois métaux se précipiteraient simultanément [1].

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 277.)

	Calculé pour $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,2AzH^4AzO^3$.		Leidié. 1.	2.	3.	
Rh....................	23,06	pour 100	23,03	23,15	23,23	pour 100.
Az total...............	15,51	—	15,95	15,97	15,77	—
Az ammoniacal........	12,41	—	12,43	12,40	12,38	—
Az nitrique (p. diff.)....	3,10	—	3,52	3,57	3,39	—
Cl....................	47,22	—	47,15	47,00	47,07	—

(1) Le mode de formation de ce sel explique l'erreur dans laquelle est tombé Kern, qui, en 1877, décrivit sous le nom de *Dawyum* un prétendu métal nouveau, qui n'était en réalité qu'un mélange en proportions variables d'iridium et de rhodium avec, peut-être, des traces de ruthénium (S. Kern, *Chemical News*, t. XXXVI, p. 4, 114, 155 ; *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. LXXXV, p. 72, 623, 667).

Pour préparer le dawyum, Kern traitait le sable platinifère par la méthode de Bunsen ; puis il prenait les eaux mères résiduelles, d'où il croyait avoir éliminé complètement l'iridium, et, pendant qu'elles étaient encore fortement acides, il les chauffait avec un grand excès de chlorhydrate et d'azotate d'ammoniaque. Il obtenait ainsi un précipité d'un rouge foncé ; il le calcinait et obtenait un métal dont les propriétés participaient de celles de plusieurs des métaux du platine.

L'auteur de cet ouvrage a eu, depuis cette époque, en 1896, l'occasion d'examiner pour MM. Matthey, de Londres, un échantillon du prétendu *dawyum*. Il était composé de :

Iridium..		80,59
Rhodium..		12,32
Éléments volatils et Ruthénium Éléments divers et pertes.....	par différence........	7,09
		100,00

En 1898, J.-W. Mallet (*Americ. chem. Journ.*, t. XX, p. 776-783) ayant examiné des cristaux rosés qui répondaient au signalement d'un chlorure double de dawyum et de sodium, et qui avaient été obtenus chez MM Matthey en évaporant à siccité les eaux mères provenant des traitements de la mine de platine en présence d'un grand excès de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium, a trouvé que le métal qui les constituait était un mélange d'iridium et de rhodium (dont il n'a pas donné les proportions) avec des traces de fer.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE BROME ET AVEC L'IODE.

Les combinaisons du rhodium avec le brome et avec l'iode n'ont pas été décrites jusqu'à présent.

Néanmoins l'existence d'un bromure de rhodium et celle d'un iodure de rhodium sont très probables. En effet, lorsqu'on traite l'alliage de zinc et de rhodium par le brome dissous dans l'acide bromhydrique, ou par l'iode dissous dans l'acide iodhydrique, le rhodium et le zinc se dissolvent intégralement, ainsi que cela se passe quand on attaque ce même alliage par une eau régale susceptible de fournir un excès de chlore. Il semble donc se former dans le premier cas un bromure, dans le second cas un iodure de rhodium ; on verra en effet dans la suite, à propos des combinaisons ammoniacales du rhodium, que c'est là le point de départ de la préparation des composés bromopurpuréorhodiques et iodopurpuréorhodiques, préparation calquée sur celle des composés chloropurpuréorhodiques.

D'autre part, si l'on verse dans une dissolution renfermant du sesquichlorure de rhodium ou un chlorure double de rhodium, de l'iodure de potassium ou de l'iodure de sodium, il se forme lentement à la température ordinaire, rapidement à partir de 60°, un précipité noir qui paraît constitué par du sesquiiodure de rhodium peu soluble dans un excès d'iodure alcalin. Le phénomène analogue n'a pas lieu lorsqu'on substitue le bromure de potassium ou de sodium à l'iodure alcalin correspondant; dans ce dernier cas la dissolution reste limpide.

Il semblerait donc exister un sesquibromure et un sesquiiodure de rhodium analogues au sesquichlorure préparé par voie humide: le premier serait soluble dans l'eau, le second serait insoluble dans ce liquide, mais s'y dissoudrait à la faveur d'un très grand excès d'iode ou d'acide iodhydrique.

La reproduction de ces deux corps, sesquibromure et sesquiiodure de rhodium, par voie sèche, n'a pas encore été tentée jusqu'à présent.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Parmi les nombreux composés oxygénés du rhodium mentionnés dans les traités de chimie, le sesquioxyde est le seul dont l'existence soit incontestée; l'incertitude qui règne sur l'origine et les propriétés d'un certain nombre d'entre eux laisse planer bien des doutes sur leur existence.

PROTOXYDE DE RHODIUM.

RhO.

Préparation. — On obtient le protoxyde de rhodium, ou du moins un corps qui possède une composition très rapprochée de la sienne, toutes les fois que l'on chauffe au rouge vif le rhodium ou l'une de ses combinaisons.

1° Lorsqu'on grille au rouge vif le rhodium finement pulvérisé, il absorbe rapidement de l'oxygène. L'augmentation de poids, d'après Berzelius, est d'abord au bout de peu de temps égale à 15,3 pour 100, ce qui correspond à la formation d'un protoxyde RhO; puis elle s'élève lentement jusqu'à 18 pour 100, ce qui représente un oxyde salin $3RhO.Rh^2O^3$. Claus (*Beitr.*, p. 15) émit l'opinion que le protoxyde de Berzelius était un mélange de sesquioxyde et de métal, et que l'augmentation de poids de 18 pour 100 ne pouvait être attribuée qu'à l'emploi d'un rhodium renfermant du ruthénium. Th. Wilm (*Deut. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2225) a recommencé les expériences de Berzelius; il a obtenu un oxyde renfermant 12,96 pour 100 d'oxygène, et admis l'existence du protoxyde RhO.

2° On chauffe au rouge sombre le sesquioxyde de rhodium hydraté (Claus, *Beitr.*, p. 15).

3° On fond le rhodium avec de la litharge, du plomb et du borax. Le culot métallique ainsi obtenu est coupellé au rouge blanc; le résidu pulvérulent est traité par l'acide azotique pour enlever le reste du plomb (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. LXI, p. 83).

Les expériences de Berzelius, de Wilm et de Claus ont été reprises par Leidié (*Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 280) qui, en se plaçant dans des conditions de température aussi identiques que possible, a obtenu dans plusieurs expériences successives des résultats encore différents, savoir : 14,09 à 14,51 pour 100 d'oxygène pour le corps résultant du grillage du rhodium, et 17,49 à 17,80 pour 100 d'oxygène pour le corps résultant de la décomposition du sesquioxyde par la chaleur; or ces nombres ne correspondent d'une façon exacte à aucune formule simple. La question n'est donc pas encore résolue de savoir si le composé ainsi obtenu représente une espèce chimique définie, ou bien s'il n'est qu'un mélange renfermant du métal et les produits de la dissociation du sesquioxyde; en effet, les oxydes de rhodium qui ont été soumis à une température élevée étant insolubles dans tous les dissolvants, il est impossible de séparer dans un pareil mélange le métal d'avec ses oxydes.

Propriétés. — Le protoxyde de rhodium est décrit comme une poudre d'un gris noirâtre, qui abandonne l'oxygène à température très élevée et s'oxyde de nouveau par refroidissement. Il est réductible par l'hydrogène au rouge sombre. Il est insoluble dans tous les acides et dans l'eau régale.

SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

On connaît deux variétés de sesquioxyde de rhodium très différentes par leurs propriétés : l'une est anhydre, l'autre est hydratée.

I. — SESQUIOXYDE DE RHODIUM ANHYDRE.

Rh^2O^3.

Préparation. — 1° On fait chauffer le sesquioxyde hydraté jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau (Claus, *Beitr.*, p. 68).

2° On chauffe dans un creuset de platine l'azotate de sesquioxyde de rhodium jusqu'à expulsion complète des vapeurs nitreuses (Claus, *N. Pétersb. Acad. Bull.*, t. II, p. 173).

Claus ne mentionne pas le degré exact de température; en chauffant à 440° dans une étuve à vapeur du soufre, on obtient le sesquioxyde anhydre sans craindre qu'il se décompose.

3° On calcine le chlorure double de rhodium et de sodium avec de l'azotate ou du chlorate de potassium. On lave le résidu avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (Fremy, *Ann. Chim et Phys.* [3], t. XLIV, p. 397).

4° On chauffe au rouge, dans un courant d'oxygène, ce même chlorure double. Il se présente alors sous forme de cristaux fibreux indéterminables ; mais il est mélangé de rhodium métallique en poudre très ténue que l'on sépare par lévigation (Fremy, *loc. cit.*).

Propriétés. — Le sesquioxyde de rhodium anhydre est une poudre gris noirâtre, amorphe, insoluble dans tous les acides et dans l'eau régale. Il est facilement réductible par l'hydrogène au rouge sombre ; lorsqu'il est très divisé, la réduction commence à la température ordinaire.

	Calculé.		Claus.
2Rh.........	206,00	81,14	81,42
3O...........	47,88	18,86	»
Rh^2O^3.......	253,88	100,00	

II. — SESQUIOXYDE DE RHODIUM HYDRATÉ.

$Rh^2O^3, 5H^2O = Rh^2(OH)^6, 2H^2O.$

Préparation. — 1° On précipite une dissolution de sesquichlorure de rhodium ou d'un chlorure double alcalin par une solution étendue de potasse ou de soude (à 5 pour 100 environ). Au bout de quelques instants, le précipité, d'abord rose, devient jaune clair; on le recueille, on le lave et on le dessèche. La précipitation du rhodium par les alcalis n'est jamais complète; mais elle est plus considérable dans les liqueurs étendues que dans les liqueurs concentrées (Claus, *Beitr.*, 1854, p. 67). Il convient de ne pas employer l'ammoniaque comme alcali, à cause de la formation d'une petite quantité de chlorure chloropurpuréorhodique, ni le sulfate comme sel de rhodium, de peur qu'il ne se forme des sulfates basiques (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 301, 304).

2° On peut effectuer la précipitation au moyen du carbonate de potassium ou du carbonate de sodium à l'ébullition (Berzelius).

Propriétés. — Le sesquioxyde de rhodium hydraté est une poudre jaune citron; il est facilement soluble dans les acides minéraux et dans certains acides organiques; il est à peine soluble dans les acides borique, phosphorique, tartrique, même s'ils sont concentrés. Lorsqu'il est encore humide, il se dissout facilement dans les alcalis concentrés; cette dissolution laisse précipiter l'oxyde lorsqu'on la chauffe ou lorsqu'on l'étend d'eau. Sous l'influence d'une température élevée, il perd son eau et devient insoluble dans tous les dissolvants. Il retient énergiquement une partie de l'alcali qui a servi à le précipiter; les lavages prolongés aux acides étendus ne lui en enlèvent qu'une partie et en laissent de 2 à 3 pour 100. Claus lui attribue la formule d'un hydrate à cinq molécules d'eau (?), sans spécifier la température à laquelle il l'a desséché.

Autres hydrates.

On a décrit encore deux autres hydrates : l'un renfermant une molécule d'eau, obtenu en lavant à l'eau bouillante le produit qui résulte de l'oxydation du rhodium par un mélange de potasse et d'azotate de potassium fondus, ce serait une poudre brun rougeâtre (Berzelius); l'autre, renfermant trois molécules d'eau, obtenu en précipitant un sel de rhodium par la potasse en présence d'alcool (Claus, *Beitr.*, 1854, p. 21). L'existence du premier est tout au moins douteuse, car Claus (*Beitr.*, 1854, p. 65) prépare dans des conditions analogues le bioxyde RhO^2 décrit plus loin. L'existence du second ne peut pas être admise; en effet, Debray a démontré que, dans ces conditions, c'est du rhodium qui se dépose; celui-ci est mélangé d'oxyde si l'on opère à la température ordinaire, complètement réduit à l'état métallique si l'on fait bouillir quelques instants; de

plus, Claus a constaté que l'oxyde ainsi obtenu était toujours incomplètement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

OXYDES SALINS.

D'après Berzelius, il existerait deux oxydes salins de rhodium : l'un qu'il obtenait en décomposant par la potasse fondante le chlorure intermédiaire 2 $RhCl^2.Rh^2Cl^6$, et auquel il assignait par analogie une formule correspondante 2 $RhO.Rh^2O^3$; l'autre auquel il donnait pour formule 2 $RhO.3\,Rh^2O^3$ et qui résultait de la calcination du chlorure double de rhodium et de sodium en présence du carbonate de sodium. Mais l'existence de ces deux oxydes ne saurait être admise. En effet, le premier dériverait d'un chlorure que l'on considère comme un mélange de métal et de sesquichlorure ; quant au second, sa formule est basée seulement sur un calcul de perte d'oxygène, ce qui n'est pas suffisant pour établir la constitution d'un groupement aussi complexe. On ne peut les considérer tous les deux comme autre chose que comme des mélanges de métal et de sesquioxyde possédant fortuitement la composition d'un oxyde salin.

BIOXYDE DE RHODIUM.

Les circonstances de la formation du bioxyde de rhodium RhO^2, ainsi que ses propriétés, sont encore peu connues.

I. — BIOXYDE DE RHODIUM ANHYDRE.

RhO^2.

Préparation. — On fait déflagrer au rouge un mélange formé de 10 grammes de rhodium pulvérisé, 30 grammes de potasse et 180 grammes d'azotate de potassium, et on le chauffe ensuite jusqu'à ce que la matière soit en fusion tranquille. Celle-ci, lavée à l'eau et aux acides et desséchée à 100°, représente, d'après Berzelius, à part des traces de métal non attaqué, un sesquioxyde hydraté Rh^2O^3,H^2O. En soumettant celui-ci à une deuxième attaque par la potasse et l'azotate de potassium, le bioxyde RhO^2 prend naissance; après refroidissement, on le lave à l'acide chlorhydrique concentré pour enlever les sels et l'excès d'alcali ; enfin on le dessèche en le chauffant faiblement dans un courant d'acide carbonique (Claus).

Propriétés. — C'est une poudre noire, insoluble dans les acides et dans l'eau régale, insoluble dans les alcalis (Claus, *Beitr.*, 1854, p. 65).

Claus prétend que Berzelius, qui avait obtenu dans ses analyses 78,6 pour 100 de rhodium (calculé = 76,35) et 6,04 pour 100 d'eau (calculé = 6,55), avait dû employer un rhodium impur renfermant de l'iridium, et que son erreur doit être imputée à la formation d'oxyde d'iridium hydraté.

	Calculé.		Claus.	
Rh...........	103,00	76,34	76,74	76,49
2 O............	31,92	23,66	»	»
RhO^2...........	134,92	100,00		

II. — BIOXYDE DE RHODIUM HYDRATÉ.

$RhO^2, 2H^2O. = Rh(OH)^4$.

Préparation. — 1° On dissout dans la potasse très concentrée le sesquioxyde de rhodium récemment précipité, et, dans cette dissolution on fait passer un courant de chlore. La température s'élève ; il se forme un précipité noirâtre, gélatineux, de sesquioxyde hydraté ; puis, celui-ci se transforme petit à petit, sous l'influence prolongée du chlore, en un corps plus dense, possédant l'aspect d'une poudre verdâtre ; en même temps, la liqueur au sein de laquelle il s'est déposé a pris une coloration bleu violet foncé (Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 177; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LXXX, p. 282).

2° Lorsque l'on verse de l'hypochlorite de soude dans une dissolution de chlorure double de rhodium et de sodium acidulée par l'acide acétique, la dissolution se colore en jaune, puis laisse déposer un précipité grisâtre et prend elle-même une teinte bleuâtre qui disparaît au bout d'un certain temps (phénomène que ne présentent pas les autres métaux du groupe du platine). Cette solution bleue donne avec la potasse un précipité verdâtre qui se dissout dans l'acide acétique avec une coloration bleuâtre. Cette succession de phénomènes serait due à la formation d'un sel correspondant à l'hydrate vert de bioxyde de rhodium (Demarçay, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CI, p. 951).

3° On dissout du chlorure chloropurpuréorhodique dans une lessive de soude concentrée et chaude; cette liqueur renferme alors du chlorure roséorhodique provenant de la transformation du chlorure chloropurpuréorhodique sous l'influence des alcalis; on y verse, lorsqu'elle est refroidie, de l'hypochlorite de soude concentré, et on la chauffe : elle devient verdâtre, puis au bout d'un certain temps il se dégage de l'azote et il se dépose un précipité noir verdâtre et volumineux de bioxyde de rhodium hydraté (Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 446).

4° Lorsqu'on soumet à l'électrolyse, soit la dissolution concentrée d'oxalate de rhodium et de potassium, soit une dissolution renfermant du rhodium sous forme de sesquichlorure ou de chlorure double et saturée d'acide oxalique, il ne se dépose pas de métal au pôle négatif, mais le pôle positif se recouvre d'un dépôt vert foncé. Celui-ci se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et formation de sesquichlorure de rhodium : il semble donc

que ce soit, sinon le bioxyde de rhodium, tout au moins un peroxyde (Joly et Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXII, p. 794).

Propriétés. — Le bioxyde de rhodium hydraté se dissout à la longue dans l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore; la coloration de la liqueur change successivement, et, lorsqu'elle est devenue brun foncé, tout le peroxyde est décomposé avec formation de sesquichlorure de rhodium soluble.

	Calculé.		Claus.	
Rh	103,00	60,26	59,56	59,56
2O	31,92	18,67	»	»
$2H^2O$	35,92	21,07	21,15	21,52
$RhO^2,2H^2O$	170,84	100,00		

Cependant, d'après l'excès d'oxygène trouvé dans plusieurs analyses, Claus inclinait à croire que le bioxyde hydraté était plutôt un rhodate rhodique hydraté :

$$3(RhO^2,2H^2O) = Rh^2O^3.RhO^3 + 6H^2O,$$

et le bioxyde anhydre un rhodate rhodeux :

$$2RhO^2 = RhO\ RhO^3.$$

L'existence de rhodites alcalins, ou plutôt de rhodites provenant de la condensation des hydrates rhodeux, est venue trancher cette question controversée (Leidié) (*Voir* p. 317).

ACIDE RHODIQUE.

RhO^3.

La liqueur violette au sein de laquelle s'est formé le bioxyde de rhodium hydraté laisse déposer au bout d'un temps assez long un précipité bleu, qui, par la dessiccation, se transforme en bioxyde de rhodium hydraté; en même temps il se dégage quelques bulles de gaz et la liqueur se décolore. Cette même liqueur violette, qui, d'après Claus, renferme du rhodate de potassium, étant exactement neutralisée par l'acide azotique, abandonne un précipité floconneux bleuâtre qui est peut-être l'acide rhodique; celui-ci devient vert par la dessiccation, et, lorsqu'il est encore humide, se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore; cette dissolution dégage une nouvelle quantité de chlore lorsqu'on la chauffe, puis devient rouge et ne renferme plus alors que du sesquichlorure de rhodium dissous (Claus, *loc. cit.*).

SELS DE RHODIUM.

On ne connaît qu'un petit nombre de sels de rhodium : presque tous ceux qui ont été décrits jusqu'à présent dérivent du sesquioxyde; un petit nombre dérivent du bioxyde.

Leurs propriétés générales, ainsi que leurs caractères analytiques, seront exposés dans la partie de cet ouvrage spécialement consacrée à la recherche et à la séparation des métaux du groupe du platine.

I. — SELS DÉRIVÉS DU SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

SULFITE DE RHODIUM.

$Rh^2(SO^3)^3,6H^2O$.

Préparation. — On dissout l'oxyde jaune de rhodium, récemment précipité, dans une dissolution saturée d'acide sulfureux; on évapore et on lave le résidu à l'alcool pour enlever l'excès d'acide.

Propriétés. — C'est une matière blanche ayant l'apparence de cristaux confus, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau; ce sulfite s'unit au sulfite de potassium, mais la combinaison ainsi formée n'a jamais été obtenue nettement cristallisée. Il se décompose sous l'influence de la chaleur en dégageant de l'acide sulfurique et en laissant du sesquioxyde de rhodium pour résidu.

	Calculé.		Claus.
2Rh	206,00	37,23	37,31
3O	47,88	8,65	»
$3SO^2$	191,70	34,64	34,48
$6H^2O$	107,76	19,48	19,70
$Rh^2(SO^3)^3,6H^2O$	553,34	100,00	

(Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 182.)

SULFITE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM.

Lorsqu'on fait réagir sur une dissolution de chlorure double de rhodium et de potassium l'acide sulfureux ou le bisulfite de potassium employés en

excès, la dissolution se décolore lentement à la température ordinaire, plus rapidement à l'ébullition, et il se forme un précipité blanc, cristallin, légèrement jaunâtre, tout à fait blanc lorsque l'ébullition a été prolongée longtemps. On est loin d'être d'accord sur la formule de ce composé.

Berzelius a constaté qu'il laissait, après calcination, réduction dans l'hydrogène et lavages à l'eau, 28 pour 100 de métal (la formule $Rh^2(SO^3)^3.K^2SO^3$ exigerait 31,12 pour 100 de métal). Claus a trouvé par la même opération un résidu de 20,20 pour 100, et lui a assigné la formule $Rh^2(SO^3)^3.3(K^2SO^3),6H^2O$.

Il est complètement insoluble dans l'eau et très difficilement attaquable par les acides minéraux. Il ne se décompose qu'au delà de 220° et donne au rouge un résidu constitué par du rhodium et du sulfate de potassium.

Dans ce sel, les propriétés ordinaires du rhodium sont dissimulées comme dans la plupart des sulfites doubles : ainsi la potasse n'en précipite pas le sesquioxyde de rhodium, même à l'ébullition. Il est insoluble dans l'eau. Il se dissout à la longue dans l'acide chlorhydrique chaud, et le chlorure de baryum ne précipite que lentement cette dissolution ; une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique le décompose, il se forme un chlorure double et il se dégage de l'acide sulfureux (Berzelius ; Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 183 ; Fremy, *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIV, p. 399).

SULFITE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

On l'obtient dans les mêmes conditions que le sel correspondant de potassium, en employant le chlorure double de rhodium et de sodium, et le bisulfite de sodium. Bunsen a utilisé la formation de ce composé pour séparer le rhodium d'avec l'iridium, mais n'a pas fait connaître sa composition (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265).

Seubert et Kobbé qui ont repris l'étude de ce corps lui ont assigné la formule $4(RhSO^3).6(Na^2SO^3),9H^2O$. Cette constitution, différente de celle du composé potassique correspondant, serait celle d'un sulfite de protoxyde.

Propriétés. — Il se présente sous forme d'un précipité jaune légèrement verdâtre, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. L'acide azotique étendu le dissout à chaud avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'un sel de rhodium soluble. Lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré et qu'on évapore à sec ce mélange, on obtient, après lavages à l'eau, un résidu amorphe insoluble, ayant pour composition $Rh^2Na^2(SO^4)^4$. Ce serait un sulfate double que ces auteurs considèrent comme un alun anhydre : $Rh^2(SO^4)^3.Na^2SO^4$ (Seubert et Kobbé, *Deut. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 2556).

SULFATE DE RHODIUM.

$Rh^2(SO^4)^3$.

Le sulfate de rhodium prend naissance : 1° lorsqu'on oxyde le sulfure de rhodium par l'acide azotique fumant, par l'eau régale, ou par le brome (Berzelius); 2° lorsqu'on attaque le rhodium par le bisulfate de potassium fondu au rouge (H. Sainte-Claire Deville et Debray) ; 3° lorsqu'on chauffe le chlorure de rhodium ou l'un de ses chlorures doubles avec l'acide sulfurique concentré (Leidié) (Claus prétendait que dans cette réaction c'était le chlorure anhydride et insluble qui prenait naissance); 4° lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant l'alliage de rhodium et de plomb (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

Préparation. — On dissout le sesquioxyde de rhodium dans l'acide sulfurique concentré (Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 181). Ensuite, pour obtenir le sel neutre bien exempt d'un excès d'acide, on évapore la dissolution du sesquioxyde renfermant un excès d'acide sulfurique d'abord à feu nu jusqu'à consistance sirupeuse, puis dans une étuve à vapeur de soufre, c'est-à-dire à une température qui ne dépasse pas 440°, jusqu'à dessiccation complète : on chasse ainsi tout l'excès d'acide sans décomposer le sulfate (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 301).

Propriétés. — Le sulfate neutre de sesquioxyde de rhodium est une poudre rouge brique foncé, non hygrométrique, peu soluble dans l'eau; il se décompose en présence d'un grand excès de ce liquide, surtout à l'ébullition, en donnant d'abord un sulfate basique, puis du sesquioxyde. Il commence à se décomposer au-dessus de 500° en donnant du sesquioxyde et des produits mal définis; il est complètement décomposable au rouge. Sa dissolution dans l'eau se comporte vis-à-vis de la potasse, de la soude et des carbonates de ces bases comme les autres sels de rhodium solubles. L'ammoniaque versée dans sa dissolution aussi neutre que possible et froide en précipite un mélange d'oxyde et de sulfate basique; celui-ci se décompose lorsqu'on fait bouillir le précipité avec un excès d'ammoniaque, et finalement tout est transformé en sesquioxyde; un très grand excès d'un sel ammoniacal empêche la précipitation du sesquioxyde par l'ammoniaque d'être complète.

	Calculé.		Leidié.		
2 Rh	206,00	41,75	41,77	41,91	41,72
3 O	47,88	9,70	»	»	»
$3 SO^3$	239,58	48,55	48,24	48,30	48,27
$Rh^2(SO^4)^3$	493,46	100,00			

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 301.)

Les procédés défectueux de préparation employés autrefois expliquent les contradictions qu'on relève dans les propriétés qui lui sont assignées.

C'est ainsi que Berzelius le décrit comme une poudre très hygroscopique, très soluble dans l'eau et qui devient insoluble lorsqu'elle a été fortement chauffée ; il est probable que le sulfate soluble était incomplètement privé de l'excès d'acide employé à la préparation, et que le sulfate insoluble était un produit de la décomposition du sulfate primitif, décomposition effectuée sous l'influence de la température dont Berzelius ne mentionne pas le degré.

Claus (*N. Petersb. Akad. Bull.*, II, p. 181 ; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LXXX, p. 282 et 308) le décrit comme une poudre blanche tirant sur le jaune, et ayant pour composition $Rh^2(SO^4)^3,12\ H^2O$; il y a lieu de croire également que c'était un mélange renfermant un sous-sulfate ou du sesquioxyde, car il faisait subir au sulfate évaporé à feu nu des lavages à l'alcool ; or on sait aujourd'hui que l'alcool décompose dans certaines conditions les sels de rhodium ; de plus, il ne mentionne pas la température à laquelle il l'a desséché avant ni après les lavages à l'alcool.

De même, il est certain que le sulfate de sous-oxyde de rhodium, décrit par Berzelius comme une poudre noire insoluble dans tous les dissolvants, n'est qu'un produit de décomposition, puisqu'il le préparait en chauffant le sulfate neutre au rouge naissant (Berzelius, *Ann. Philos.*, t. III, p. 252 ; *Schweigger Journ.*, t. XXII, p. 317).

SULFATE BASIQUE DE RHODIUM.

$$Rh^2(SO^4)^3.Rh^2O^3.$$

Lorsqu'on traite le sulfate de sesquioxyde de rhodium par une quantité d'eau qui ne dépasse pas la proportion de seize molécules d'eau pour une molécule de sulfate, le sel s'hydrate, prend un aspect gélatineux et augmente considérablement de volume, puis il finit par se dissoudre en petite quantité. Mais, si l'on emploie des quantités d'eau plus considérables, on observe qu'il se décompose, proportionnellement à la quantité d'eau employée, en acide sulfurique libre et en composés basiques insolubles. En le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de grandes quantités d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus sensiblement et ne présentent plus une réaction acide au tournesol, on obtient une poudre jaune citron insoluble dans l'eau. Celle-ci, desséchée à 440° dans une étuve à vapeur de soufre, possède la composition d'un sulfate basique, $2(Rh^2O^3).3\ SO^3$ ou bien $Rh^2(SO^4)^3.Rh^2O^3$ (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 304).

SULFATES DOUBLES.

Les efforts tentés jusqu'à présent pour obtenir les aluns du rhodium n'ont pas abouti.

Claus (*N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 182; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. LXXX, p. 282, 309) évaporait à siccité une dissolution renfermant une molécule de sulfate de rhodium et trois molécules de sulfate de potassium, et obtenait, après avoir lavé le résidu à l'alcool, une matière jaune clair, amorphe, qu'il considérait comme une sorte d'alun. Or, non seulement rien ne prouve que ce corps soit une combinaison, mais dans ces conditions il ne pouvait obtenir qu'un mélange de sulfate de rhodium plus ou moins décomposé par la chaleur et de sulfate de potassium, tous deux étant insolubles dans l'alcool.

La même critique s'applique au composé jaune rougeâtre, amorphe, insoluble dans l'eau, qu'il obtenait en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré le cyanure double de rhodium et de potassium, et en évaporant ensuite le liquide à siccité, composé auquel il a donnné la formule $Rh^2(SO^4)^3.3(K^2SO^4)$.

On a considéré aussi comme un sulfate double soluble et incristallisable le produit qui prend naissance lorsqu'on attaque au rouge sombre le rhodium par le bisulfate de potassium fondu : il est probable que ce n'est également qu'un mélange. Quant aux prétendus sulfates insolubles qui se forment dans la même réaction, ce sont probablement aussi des produits de destruction du sulfate normal; soumis à l'ébullition avec une dissolution concentrée de soude, ces composés se transforment en sesquioxyde de rhodium facilement soluble dans l'acide chlorhydrique (H. Sainte-Claire Deville et Debray).

En détruisant par l'acide sulfurique concentré le sulfite de rhodium et de sodium qui lui servait à isoler le rhodium, Bunsen (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 265), après une évaporation convenable destinée à chasser l'eau et l'acide sulfureux produits dans la réaction, ainsi que l'excès d'acide sulfurique employé, a obtenu un résidu rougeâtre insoluble dans l'eau et dans les acides : comme ce résidu possédait une composition centésimale répondant à la formule $Rh^2(SO^4)^3.3(Na^2SO^4)$, il l'a considéré comme une sorte d'alun de rhodium et de sodium anhydre. Seubert et Kobbé, qui ont reproduit un autre sulfite double, par le même procédé que celui employé par Bunsen, ont obtenu, en faisant subir à ce sel une transformation semblable, un sulfate amorphe, insoluble, possédant la formule d'un sulfate double anhydre $Rh^2(SO^4)^3.Na^2SO^4$ (*Deut. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 2556). Mais la caractéristique des aluns, savoir, indépendamment de la composition chimique, la forme cristalline et la présence de vingt-quatre molécules d'eau, manque à tous ces composés : aussi n'est-on nullement fondé à les appeler des aluns au sens propre du mot.

AZOTITE DE RHODIUM.

L'azotite de rhodium n'a pas encore été isolé; on n'a pu obtenir jusqu'à présent que les sels doubles formés par son union avec les azotites alcalins.

AZOTITES DOUBLES.

Quelques-uns de ces azotites doubles avaient été jadis étudiés par Claus (*Russ. Zeit. Pharm.*, t. I, p. 303), par Wolcott Gibbs (*Sillim. Americ. Journ.* [2], t. XXXIV, p. 346; *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XCI, p. 223; t. XCIV, p. 10), et par Lang (*K. Sv. Akad. Handl.*, N. F. 5, n° 7.5); ce dernier avait même tenté d'utiliser la réaction des azotites alcalins sur les chlorures des métaux du platine pour séparer ces métaux les uns des autres. Cependant, plusieurs motifs avaient fait douter non seulement de l'efficacité de la méthode de Gibbs, mais encore de l'existence de ces azotites doubles, ou tout au moins des formules qui leur avaient été données par ces divers auteurs : ce sont, d'une part, les caractères de solubilité dans les sulfures alcalins que Gibbs assigne aux sulfures d'un certain nombre des métaux séparés ainsi, caractères de solubilité qui sont en opposition formelle avec les données actuellement admises; d'autre part, ce sont les contradictions nombreuses que l'on relève dans les mémoires des trois auteurs cités plus haut, relativement aux propriétés par lesquelles ils caractérisent les azotites doubles eux-mêmes.

Ces travaux ont été récemment l'objet d'un travail de revision. Leidié a démontré que les procédés de préparation employés par Claus, par Lang et par Gibbs, donnaient des azotites doubles souillés de sesquioxyde de rhodium, et qu'il n'existait pour le rhodium qu'une seule série de ces azotites doubles possédant le type général de formule : $Rh^2M^6(AzO^2)^{12} = Rh^2(AzO^2)^6,6(MAzO^2)$. Il a en outre déterminé les conditions nécessaires pour les préparer purs, décrit leurs propriétés, et indiqué leurs applications analytiques (Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI, p. 106; *Bull. Soc. chim.* [3], t. IV, p. 809). Ces azotites ont été employés pour la recherche, la séparation, la purification et le dosage du rhodium (Leidié, *loc. cit.*). (Joly et Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXII, p. 1259.)

AZOTITE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM.

$Rh^2(AzO^2)^6.6(KAzO^2)$.

Préparation. — On additionne d'azotite de potassium, par petites quantités à la fois, une dissolution bouillante de sesquichlorure de rhodium légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et diluée de façon à renfermer au plus 5 grammes de rhodium par litre. Lorsque la liqueur est décolorée et qu'elle commence à se troubler, on la laisse refroidir; la précipitation, qui commence à 100°, se complète par le refroidissement : la dissolution doit conserver jusqu'à la fin une réaction légèrement acide, on est assuré ainsi que l'azotite alcalin n'a pas été employé en excès, ce qui donnerait un précipité coloré en jaune

par suite de la présence d'un peu de sesquioxyde de rhodium. Le précipité est lavé à l'eau froide, et séché à 105°.

Propriétés. — Cristaux blancs, microscopiques, n'agissant pas sur la lumière polarisée ; ce sel est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, complètement insoluble dans un excès d'azotite de potassium et dans des dissolutions renfermant 30 pour 100 de chlorure de potassium ou 50 pour 100 d'acétate de potassium ; il est insoluble dans l'alcool : ses propriétés peuvent être utilisées pour extraire le rhodium à l'état de pureté, le séparer d'avec les autres métaux du platine et le doser dans ses combinaisons. Il est décomposable par les acides minéraux concentrés, lentement à froid, rapidement à chaud : avec l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, on obtient après refroidissement le chlorure double $Rh^2Cl^6.6\,KCl,3\,H^2O$; si l'acide chlorhydrique est étendu, c'est le chlorure double $Rh^2Cl^6.4\,KCl$ qui prend naissance par suite de la décomposition du premier sous l'influence de l'eau.

Sous l'influence d'une température de 440°, il donne naissance à l'hexarhodite de potassium $(RhO^2)^6K^2O$ (Leidié).

	Calculé.		Leidié.		
2 Rh	206,00	20,78	20,78	21,08	21,01
6 K	234,18	23,62	23,27	23,21	23,25
12 Az	168,00	16,95	16,63	16,18	16,37
24 O	383,04	38,65	»	»	»
$Rh^2(AzO^2)^6.6\,(KAzO^2)$	991,22	100,00			

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI, p. 106 ; *Bull. Soc. chim.* [3], t. IV, p. 809.)

AZOTITE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM.

$Rh^2(AzO^2)^6.6\,(AzH^4.AzO^2)$.

Préparation. — Ce sel ne peut être préparé directement comme les deux précédents, à cause de la décomposition que subissent les azotites sous l'influence de la chaleur en présence des sels ammoniacaux. On l'obtient par double décomposition en traitant l'azotite de rhodium et de sodium par le chlorure d'ammonium, les deux sels étant employés en quantités équivalentes, et en solutions neutres et refroidies ; le précipité est lavé à l'eau froide et séché à 105°.

Propriétés. — Cristaux blancs, microscopiques, n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée ; il est un peu plus soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante que le sel de potassium ; il est complètement insoluble dans l'alcool, ainsi que dans les dissolutions concentrées de chlorure d'ammonium ou d'acétate d'ammonium. Les acides minéraux l'attaquent comme le sel de potassium ; avec l'acide chlorhydrique on obtient le chlorure double $Rh^2Cl^6.6\,AzH^4Cl,3\,H^2O$ (Leidié, *loc. cit.*).

AZOTITE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

$Rh^2(AzO^2)^6.6(NaAzO^2)$.

Préparation. — On le prépare comme le sel de potassium, en employant l'azotite de sodium et une dissolution de sesquichlorure de rhodium renfermant environ 40 grammes de rhodium par litre : la liqueur refroidie est additionnée de son volume d'alcool à 90 pour 100 ; le précipité constitué par l'azotite double, mais souillé d'un peu de chlorure de sodium, est redissous dans dix fois environ son poids d'eau et la nouvelle dissolution est additionnée encore de son volume d'alcool à 90 pour 100 ; le précipité est séché, puis redissous dans l'eau ; il cristallise par évaporation dans le vide.

Propriétés. — Cristaux blancs, assez volumineux, agissant sur la lumière polarisée. Il est soluble dans deux fois et demie son poids d'eau à 17°, et dans une fois environ son poids d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool. Les acides minéraux concentrés l'attaquent facilement, surtout à chaud ; avec l'acide chlorhydrique on obtient le chlorure double $Rh^2Cl^6.6NaCl,18H^2O$. Par double décomposition avec les sels de potassium ou d'ammonium, il donne les azotites doubles correspondants qui sont insolubles.

(Leidié, *loc. cit.*)

Sous l'influence d'une température de 440°, il donne l'octorhodite de sodium $(RhO^2)^8Na^2O$ (Leidié).

AZOTITE DE RHODIUM ET DE BARYUM.

$Rh^2(AzO^2)^6.3(Ba[AzO^2]^2).12H^2O$.

Préparation. — On le prépare comme les sels correspondants de potassium ou de sodium, en employant l'azotite de baryum et une dissolution de sesquichlorure de rhodium renfermant environ 20 grammes de rhodium par litre ; le sel cristallise en partie par le refroidissement, en partie par la concentration de la liqueur ; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante qui l'abandonne par refroidissement.

Propriétés. — Cristaux blancs, assez volumineux, agissant sur la lumière polarisée. Le sel anhydre est soluble dans cinquante fois son poids d'eau à 16° et dans six fois et demie son poids d'eau bouillante. Il cristallise avec douze molécules d'eau qu'il perd complètement à 105°-110° sans se décomposer. L'acide chlorhydrique concentré et chaud le transforme en un mélange de sesquichlorure de rhodium et de chlorure de baryum que l'on ne peut faire cristalliser sous forme d'un chlorure double défini ; en précipitant de ce mélange le baryum par une quantité calculée d'acide sulfurique, on peut obtenir du sesquichlorure de rhodium exempt d'alcali.

(Leidié, *loc. cit.*)

Sous l'influence de la chaleur à 440°-450°, il donne naissance au dodécarhodite de baryum $(RhO^2)^{12}BaO$ (Leidié).

Les azotites doubles du rhodium, de même que les sulfites doubles de ce métal, ne se comportent pas vis-à-vis des réactifs comme les autres sels de rhodium : les propriétés du rhodium se trouvent en quelque sorte dissimulées. Ainsi, prenons pour exemple deux de ces azotites doubles solubles dans l'eau : l'azotite de rhodium et de sodium, l'azotite de rhodium et de baryum. Dans le premier, que l'on opère à froid ou à 100°, le sesquioxyde de rhodium n'est précipité ni par la baryte, ni par la soude ou le carbonate de sodium ; la potasse, l'ammoniaque et les carbonates de ces bases en précipitent non du sesquioxyde de rhodium, mais les azotites doubles correspondants qui prennent naissance à cause de leur insolubilité. Dans le second, le sesquioxyde de rhodium n'est pas précipité non plus par la baryte ni par la soude. Toutefois, l'hydrogène sulfuré et le monosulfure de sodium, lentement à froid, rapidement à 100°, en précipitent du sesquisulfure de rhodium avec ses caractères habituels.

Tous ces azotites étant soumis à l'action de la chaleur commencent à se décomposer vers 360° ; à 440°-500°, la décomposition est brusque et totale. Celle-ci se résume dans la production d'azote, de composés oxygénés de l'azote, d'un azotite alcalin, d'un azotate alcalin et du sel alcalin d'un acide rhodeux condensé. Ces sels, décrits sous les noms d'hexarhodites, d'octorhodites, de dodécarhodites, sont comparables aux borates et polyborates condensés (*Voir* p. 317.

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sc.*, t. CXI, p. 106 ; t. CXXVII, p. 104.)

AZOTATE DE RHODIUM.

$Rh^2(AzO^3)^6,4\,H^2O$.

On le prépare en dissolvant dans l'acide azotique le sesquioxyde de rhodium hydraté, et en évaporant la dissolution.

C'est une matière jaune foncé, amorphe, transparente, ayant l'aspect de la corne, très hygrométrique, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

	Calculé.		Claus (à 100°).	
2Rh	206,00	31,73	32,16	32,25
$6AzO^3$	371,28	57,19	»	»
$4H^2O$	71,84	11,08	»	»
$Rh^2(AzO^3)^6,4H^2O$	649,12	100,00		

(Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 185.)

AZOTATE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

En mélangeant les deux azotates dissous dans l'eau et en évaporant cette dissolution, Berzelius a obtenu un azotate double sous forme de cristaux d'un rouge foncé, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

PHOSPHATES DE RHODIUM.

A. — Lorsqu'on fait digérer une dissolution concentrée d'acide phosphorique avec du rhodium finement pulvérisé, ou lorsqu'on chauffe l'acide avec le métal à une température voisine du rouge, on obtient une matière qui, dissoute dans l'eau, est brun noirâtre en solution concentrée et jaune clair en solution étendue : c'est probablement un phosphate de rhodium (Fischer, *Poggend. Ann.*, t. XVIII, p. 257).

B. — En chauffant le sesquioxyde de rhodium hydraté avec une dissolution suffisamment concentrée d'acide phosphorique jusqu'à ce que le liquide cesse de dissoudre l'oxyde, il reste à la fin de l'opération un précipité que surnage une liqueur colorée en jaune. Il semble donc se former dans ce traitement deux phosphates : l'un acide et soluble dans l'eau, l'autre basique et insoluble dans ce liquide.

1° PHOSPHATE ACIDE.

La liqueur claire et très acide est évaporée à consistance sirupeuse et additionnée d'alcool ; il se précipite un sel qui, lavé à l'alcool et séché à 100°, possède la formule suivante :

$$Rh^2O^3.2\,P^2O^5,6\,H^2O.$$

2° PHOSPHATE BASIQUE.

Le précipité dont nous avons parlé plus haut (B) est desséché à la température ordinaire. Sa composition centésimale conduit à la formule :

$$4\,Rh^2O^3.3\,P^2O^5,32\,H^2O.$$

Il est moins soluble dans les acides que le sesquioxyde hydraté; les alcalis le décomposent difficilement; chauffé dans l'hydrogène, il fournit un résidu de phosphure de rhodium très riche en phosphore.

(Claus, *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 187.)

C. — Lorsqu'on verse du phosphate trisodique dans une dissolution de sesquichlorure de rhodium, il se forme un précipité qui retient une certaine quantité d'acide phosphorique ; c'est peut-être un phosphate basique.

ARSÉNIATE DE RHODIUM.

L'arséniate de sodium donne dans la dissolution aqueuse du chlorure double de rhodium et de sodium chauffée à 100°, un précipité blanc jaunâtre que Thomson considère comme un arséniate basique de rhodium. L'analyse de ce composé n'a pas été faite.

BORATE DE RHODIUM.

Le borate de sodium se comporte vis-à-vis des dissolutions du sesquichlorure de rhodium, ou d'un des chlorures doubles du rhodium, comme le phosphate et l'arséniate de sodium : la composition du sel formé dans ces conditions n'est pas connue.

ACÉTATE DE RHODIUM.

L'acide acétique dissout, à la faveur d'une légère élévation de température, l'hydrate de sesquioxyde de rhodium récemment précipité : la solution jaune ainsi obtenue étant évaporée à 100°, laisse une matière amorphe, jaune foncé, transparente comme de la corne, non déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Claus la considère comme un acétate de rhodium ayant pour formule :

$$Rh^2(C^2H^3O^2)^6,5\,H^2O.$$

OXALATE DE RHODIUM.

L'hydrate de sesquioxyde de rhodium récemment précipité se dissout facilement dans une dissolution concentrée et chaude d'acide oxalique : en opérant de telle façon que le sesquioxyde soit en excès, et en évaporant à siccité au bain-marie la dissolution filtrée, on n'obtient, comme pour l'acétate de rhodium, qu'une matière amorphe, transparente, d'un jaune foncé. On peut considérer le produit ainsi obtenu comme de l'oxalate de rhodium $Rh^2(C^2O^4)^3$, car, repris par l'eau et évaporé de nouveau en présence de l'oxalate neutre de potassium, il donne des cristaux d'oxalate double de rhodium et de potassium $[Rh^2(C^2O^4)^3][C^2O^4K^2]^3,9\,H^2O$ (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 305).

OXALATES DOUBLES.

L'oxalate de rhodium forme avec les oxalates neutres de potassium, de sodium, d'ammonium et de baryum des oxalates cristallisés. Ceux-ci sont formés par la combinaison des deux oxalates dans le rapport d'une molécule d'oxalate de rhodium pour trois molécules d'oxalate alcalin : ils ont pour formule générale :

$$[(C^2O^4)^3Rh^2][C^2O^4M']^3 + nH^2O = (C^2O^4)^6Rh^2M'^6 + nH^2O.$$

Ils sont analogues par leur constitution aux oxalates doubles du sesquioxyde de fer $(C^2O^4)^6Fe^2M^6 + n\,H^2O$, ainsi qu'aux oxalates *bleus* de sesquioxyde de chrome $(C^2O^4)^6Cr^2M^6 + n\,H^2O$; mais ils ne sont pas isomorphes avec eux.

On obtient les trois premiers en saturant par le sesquioxyde de rhodium l'oxalate acide correspondant, et le dernier au moyen d'une double décomposition.

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 305 à 311.)

OXALATE DE RHODIUM ET DE POTASSIUM.

$$(C^2O^4)^6Rh^2K^6,9\,H^2O.$$

Préparation. — On sature une dissolution concentrée et bouillante d'oxalate acide de potassium par du sesquioxyde de rhodium récemment précipité du sesquichlorure hydraté au moyen de la potasse. La dissolution, quand elle est devenue neutre, est filtrée après refroidissement, et abandonnée à l'évaporation dans le vide sec à la température ordinaire.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de beaux prismes tricliniques rouge grenat. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

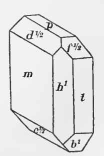
Lorsque la dissolution aqueuse est très diluée, le sel se dissocie et il se précipite du sesquioxyde de rhodium; lorsqu'elle est concentrée, les propriétés du rhodium et celles de l'acide oxalique vis-à-vis des alcalis, de l'ammoniaque, des sulfures alcalins, des agents réducteurs, des agents oxydants, etc., sont en quelque sorte partiellement masquées.

	Calculé pour $(C^2O^4)^6Rh^2K^6,9H^2O$		Trouvé (Leidié).			
			1.	2.	3.	4.
12C	143,64	12,73	12,87	12,84	12,90	»
2Rh	206,00	18,25	18,30	18,30	18,30	18,31
6K	234,18	20,75	20,99	21,00	21,00	20,95
24O	383,04	33,94	»	»	»	»
$9H^2O$	161,64	14,33	14,67	14,49	14,59	»
$(C^2O^4)^6Rh^2K^6,9H^2O$	1128,50	100,00				

(Leidié, *loc. cit.*)

Détermination cristallographique :
Prismes tricliniques.

Faces p, m, t, h^1, b^1, $c^{\frac{1}{2}}$, $d^{\frac{1}{2}}$ $f^{\frac{1}{2}}$; cristaux le plus souvent aplatis suivant m.



Angles dièdres des axes.		Angles plans des axes.	
(a)	102° 4′ 20″	(ab)	113° 48′ 20″
(b)	87° 14′ 30″	(bc)	104° 17′ 20′
(c)	112° 35′ 30″	(ca)	81° 49′ 40′

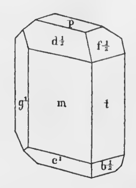
$a : b : c :: 0,969343 : 1,040301 : 1.$

Angles fondamentaux.

mt (ant.)	93° 4′
pm (sur d)	76° 49′
$mc^{\frac{1}{2}}$	145° 25′
pt (sur b)	84° 40′
$pf^{\frac{1}{2}}$	123° 24′

(Dufet, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 307.)

Ce sel a été ultérieurement décrit de nouveau par Dufet avec des mesures complètes, mais avec une orientation un peu différente : h^1, t, $\overline{m}$, deviennent g^1, m, t.



Angles dièdres des axes.		Angles plans des axes.	
(a)	102° 4′ 20″	(ab)	113° 48′ 20″
(b)	87° 14′ 30″	(bc)	104° 17′ 20″
(c)	112° 35′ 30″	(ca)	81° 49′ 40″

$a : b : c :: 0,93179 : 1 : 0,96126.$

Angles fondamentaux.

mt (sur h^1)	$(1\bar{1}0)$ (110)	93° 4′
pm (sur d)	(001) $(1\bar{1}0)$	76° 49′
$mc^{\frac{1}{2}}$	(110) $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	145° 25′
pt (sur b)	(001) (110)	84° 40′
$pf^{\frac{1}{2}}$	$(00\bar{1})$ (111)	123° 24′

(Dufet, *Bull. Soc. française de Minéralogie*, t. XII, p. 466.)

OXALATE DE RHODIUM ET D'AMMONIUM.

$(C^2O^4)^6Rh^2[AzH^4]^6,9H^2O.$

Préparation. — On le prépare comme le sel précédent au moyen de l'oxalate acide d'ammonium et du sesquioxyde de rhodium récemment précipité par la potasse.

Propriétés. — Ce sel cristallise en petits prismes rouge grenat ; ses propriétés sont analogues à celles du composé correspondant du potassium ; il est soluble dans son poids d'eau chaude, et dans une fois et demie son poids d'eau froide (Leidié, *loc. cit.*).

OXALATE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

$(C^2O^4)^6Rh^2Na^6,12H^2O.$

Préparation. — On l'obtient comme les deux sels précédents, en employant l'oxalate acide de sodium et le sesquioxyde de rhodium récemment précipité par la soude du sesquichlorure hydraté.

Propriétés. — Il cristallise comme le sel double de potassium en gros prismes rouge grenat ; il est tellement efflorescent que les cristaux perdent leur transparence dès qu'ils sont exposés à l'air et ne peuvent être déterminés cristallographiquement ; il possède les mêmes propriétés que le sel de potassium correspondant.

(Leidié, *loc. cit.*)

OXALATE DE RHODIUM ET DE BARYUM.

$(C^2O^4)^6Rh^2Ba^3,6\,H^2O$.

Préparation. — On traite un poids donné d'oxalate de rhodium et de potassium par une quantité de chlorure de baryum insuffisante pour précipiter tout l'acide oxalique : on verse la deuxième dissolution dans la première qui ne doit pas être trop diluée. Comme il se forme toujours un peu d'oxalate de baryum provenant de ce que le sel de potassium se dissocie légèrement en présence de l'eau, on recueille le précipité et on le reprend par l'eau bouillante qui laisse l'oxalate de baryum et dissout l'oxalate de rhodium et de baryum : celui-ci cristallise par le refroidissement de la dissolution filtrée bouillante.

Propriétés. — Il se présente sous forme de petits cristaux jaune orangé, légèrement solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide (Leidié, *loc. cit.*).

II. — SELS DÉRIVÉS DU BIOXYDE DE RHODIUM.

SYN. — *Rhodites.*

On a vu plus haut que Claus n'osait se prononcer sur la vraie formule de constitution du bioxyde de rhodium et qu'il hésitait entre : la formule simple RhO^2 qui en fait un bioxyde, la formule double $2\,RhO^2 = RhO.RhO^3$ qui en ferait un rhodate rhodeux, et la formule triple $3\,RhO^2 = Rh^2O^3.RhO^3$ qui en ferait un rhodate rhodique.

On peut concevoir une série d'hydrates du bioxyde de rhodium :

$$RhO^2,H^2O = (RhO.(OH)^2)\,; — RhO^2,2\,H^2O = (Rh(OH)^4)\,; — \text{etc.}$$

Or on a préparé les sels alcalins du premier de ces hydrates, ou plutôt les sels alcalins de cet hydrate condensé à des degrés divers, à la manière des acides polyboriques :

$$m(RhO(OH)^2) - (m-1)H^2O = RhO^2)^m.H^2O.$$

Si l'on admet que l'hydrate $RhO^2.H^2O$ ou $(RhO(OH)^2)$ soit susceptible de s'unir à lui-même avec élimination d'eau, par une sorte d'éthérification interne, on pourra prévoir l'existence d'un certain nombre d'acides *polyrhodeux* tels que :

1° L'*acide hexarhodeux :* $6\,[Rh.O.(OH)^2] - 5\,H^2O = [(RhO^2)^6H^2O]$
2° L'*acide octorhodeux :* $8\,[Rh.O.(OH)^2] - 7\,H^2O = [(RhO^2)^8H^2O]$
3° L'*acide dodécarhodeux :* $12\,[Rh.O.(OH)^2] - 11\,H^2O = [(RhO^2)^{12}H^2O]$

Bien que n'ayant pas été isolés, les acides sont représentés par leurs sels, savoir :

1° L'acide hexarhodeux par l'*hexarhodite de potassium :* $(RhO^2)^6K^2O$;
2° L'acide octorhodeux par l'*octorhodite de sodium :* $(RhO^2)^8Na^2O$;
3° L'acide dodécarhodeux par le *dodécarhodite de baryum :* $(RhO^2)^{12}BaO$;

ces sels fixent donc la formule du bioxyde RhO^2, en même temps qu'ils démontrent la nature de sa fonction acide.

On les obtient en décomposant par la chaleur les azotites doubles de rhodium à l'abri de l'air.

Leur formation peut être représentée par l'une des deux équations suivantes, basées sur l'analyse des produits de leur décomposition, en prenant pour exemple le sel de potassium :

$$3[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6] = [(RhO^2)^6K^2O] + 10\,AzO^3K + 6\,AzO^2K + 17\,AzO + 3\,Az,$$
$$3[Rh^2(AzO^2)^{12}K^6] = [(RhO^2)^6K^2O] + 12\,AzO^3K + 4\,AzO^2K + 15\,AzO + 5\,Az.$$

HEXARHODITE DE POTASSIUM.

$(RhO^2)^6K^2O$.

Préparation. — L'azotite de rhodium et de potassium $Rh^2K^6(AzO^2)^{12}$ est placé dans un appareil où l'on fait le vide ; on chauffe l'appareil à la température de 440° dans une étuve à vapeur de soufre, en ayant soin, pour éviter les réactions secondaires, d'extraire, au moyen d'une pompe à mercure, les gaz qui prennent naissance au fur et à mesure qu'ils se produisent, car la décomposition est assez brusque. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir dans le vide. On traite le résidu solide par l'eau, qui enlève un mélange d'azotite et d'azotate de potassium (sans potasse libre), et laisse pour résidu une poudre noire d'apparence cristalline. Celle-ci, après lavages complets, est desséchée à 105°-110°.

Les gaz qui se dégagent sont constitués par un mélange d'azote et de bioxyde d'azote.

Si l'on opère cette décomposition à des températures plus élevées, on obtient des produits qui renferment de moins en moins de potassium, et se rapprochent de plus en plus de la formule d'un sesquioxyde.

Propriétés. — L'hexarhodite de potassium est une poudre noire cristalline. Il se dissout partiellement dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant en donnant lieu à un dégagement de chlore ; la liqueur renferme du sesquichlorure de rhodium, et le résidu est constitué par un oxychlorure de composition variable.

La formule donnée plus haut est celle du corps anhydre ; quand la dessiccation a eu lieu entre 105° et 110°, le corps renferme, suivant les préparations, de six à huit molécules d'eau ; pour l'avoir anhydre, il faut dessécher vers 360° dans le vide.

OCTORHODITE DE SODIUM.

$(RhO^2)^8Na^2O$.

On le prépare, comme le précédent, à l'aide de l'azotite de rhodium et de sodium $Rh^2Na^6(AzO^2)^{12}$. Il renferme de dix à douze molécules d'eau lorsque la dessiccation a eu lieu entre 105° et 110°. Il dégage du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

DODÉCARHODITE DE BARYUM.

$(RhO^2)^{12}BaO$.

On le prépare, comme les deux précédents, au moyen de l'azotite de rhodium et de baryum $Rh^2Ba^3(AzO^2)^{12}, 12\,H^2O$; celui-ci doit être déshydraté avant d'être employé à cette préparation.

Il conserve à 105°-110° de quinze à seize molécules d'eau d'hydratation. Il possède des propriétés analogues à celles des deux précédents.

Les rhodites, au même titre que les rhodicyanures et que les oxalates doubles, constituent un point de rapprochement entre le rhodium, d'une part, et le chrome, le cobalt, le manganèse, d'autre part.

(Leidié et Joly, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXVII, p. 104.)

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE SOUFRE.

Il en est des sulfures comme des chlorures et des oxydes ; on ne connaît avec certitude que le sesquisulfure de rhodium.

PROTOSULFURE DE RHODIUM.

RhS.

Préparation. — 1° On chauffe le rhodium au rouge sombre dans une atmosphère de vapeur de soufre, la combinaison a lieu avec incandescence ; on chasse l'excès de soufre par un courant d'acide carbonique (Berzelius).

2° On chauffe au rouge blanc le chlorure double de rhodium et d'ammonium avec son poids de soufre (Vauquelin, *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LXXXVIII, p. 195).

3° On précipite par l'hydrogène sulfuré une dissolution de chlorure double de rhodium et de sodium ; le précipité est lavé, séché, puis chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique (Fellenberg, *Poggend. Ann.*, t. L, p. 63).

4° Il prend naissance, en même temps que du sulfure de fer, lorsqu'on fond la pyrite martiale avec le vingtième de son poids de rhodium très divisé. En effet, lorsqu'on traite le culot ainsi obtenu par de l'acide chlorhydrique étendu, il reste un dépôt formé par des écailles noirâtres, d'aspect cristallin, qui, avant d'avoir été desséchées, sont attaquables par l'acide azotique.

Cette substance, chauffée à l'abri de l'air, se décompose en acide sulfureux et vapeur d'eau d'une part, et d'autre part en un résidu qui possède la composition d'un protosulfure RhS et qui est inattaquable par l'eau régale. Les produits de la décomposition étant dans le rapport $(RhS)^2 : (SO^2) : (H^2O)^2$, tout se passe comme si le sesquisulfure Rh^2S^3 s'était oxydé et hydraté :

$$Rh^2S^3 + O^2 + 2H^2O = 2RhS + SO^2 + 2H^2O.$$

Le protosulfure est donc probablement un produit de décomposition qui a pris naissance sous l'action de l'acide chlorhydrique, réaction comparable à celle qui engendre les produits d'oxydation des alliages du rhodium (Debray, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVII, p. 1333).

Propriétés. — Il possède l'aspect d'une matière pulvérulente gris noirâtre. Il est fusible à température élevée et se présente alors sous forme d'une masse d'apparence métallique d'un blanc bleuâtre ; il est insoluble dans tous les dissolvants.

L'existence de ce corps a été contestée. L'étude de l'action que la chaleur exerce sur le sesquisulfure montre que les corps que l'on obtient en essayant de le préparer possèdent, il est vrai, une formule voisine de celle d'un protosulfure, mais qu'ils varient dans leur composition suivant les conditions de l'expérience; il en est de même lorsqu'on essaye de le reproduire par le procédé de Berzelius. Il y aurait donc lieu de le considérer non pas comme une espèce définie, mais comme un produit de décomposition du sesquisulfure qui prendrait naissance toutes les fois que l'on chauffe à température élevée soit le sesquisulfure de rhodium, soit le rhodium ou un de ses sels, avec du soufre ou une matière susceptible d'en fournir (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.*, t. XVII, p. 282).

SESQUISULFURE DE RHODIUM.

Rh^2S^3.

Le sesquisulfure de rhodium, de même que le sesquichlorure et le sesquioxyde, possède des propriétés différentes suivant qu'il a été préparé par voie sèche ou par voie humide.

I. — SESQUISULFURE PRÉPARÉ PAR VOIE SÈCHE.

Préparation. — On soumet à l'action prolongée d'un courant d'hydrogène sulfuré le sesquichlorure de rhodium anhydre préparé à 440°, que l'on a disposé dans un tube de façon à le chauffer à 360° au moyen d'une étuve à vapeur de mercure. Le gaz doit être préparé par la réaction du sulfure d'antimoine sur

l'acide chlorhydrique afin qu'il ne renferme pas d'hydrogène comme celui que l'on obtient au moyen du sulfure de fer, et de plus il doit être soigneusement privé de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique.

Propriétés. — Le sesquisulfure de rhodium est une poudre noire, onctueuse au toucher, conservant la forme cristalline du sesquichlorure qui a servi à sa préparation. Il n'est stable qu'au-dessous du rouge naissant, c'est-à-dire au-dessous de 500°. Chauffé à des températures de plus en plus élevées, dans une atmosphère d'azote, il perd des quantités de soufre de plus en plus considérables. Au rouge sombre, il perd environ 8 pour 100 de soufre et le résidu offre une composition qui est voisine de celle d'un protosulfure, mais qui varie d'une expérience à l'autre dans des limites assez étendues; au rouge vif, il retient encore 9 pour 100 de soufre si on le chauffe dans un creuset brasqué, et 7 pour 100 si on le chauffe dans le vide absolu : le résidu se présente alors sous forme d'un culot brillant, d'apparence métallique, qui n'est plus attaqué que par le bisulfate de potassium fondu. Il ne perd les dernières traces de soufre que par la fusion au chalumeau oxyhydrique dans un creuset de chaux vive : il en résulte cette indication que, dans la métallurgie du rhodium, il faut éviter d'introduire du soufre dans le but de provoquer sa fusion, ainsi que le faisait Wollaston pour l'obtenir en une masse cohérente.

Le sesquisulfure de rhodium est insoluble dans les sulfures alcalins, inattaquable par le brome, par les acides et par l'eau régale.

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.*, t. XVII, p. 282.)

	Calculé.		Leidié.		
2Rh..........	206,00	68,23	68,22	68,27	68,31
3S...........	95,94	31,77	31,25	31,33	31,37
Rh^2S^3.........	301,94	100,00			

II. — SESQUISULFURE PRÉPARÉ PAR VOIE HUMIDE.

Préparation. — 1° On précipite par l'hydrogène sulfuré une dissolution bouillante de sesquichlorure de rhodium bien exempt d'alcali; le précipité, qui est en réalité un sulfhydrate de sulfure, est séparé par décantation, et, tandis qu'il est encore humide, est mis à bouillir avec cinq cents fois environ son poids d'eau dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et traversé par un courant d'azote jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé. On le recueille sur un filtre et on le sèche dans le vide sec.

2° On traite une solution bouillante de sesquichlorure de rhodium par une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour précipiter tout le métal, et l'on fait bouillir le précipité en présence d'un excès de sesquichlorure pendant quelques instants; le liquide surnageant le précipité doit rester assez fortement coloré pendant toute l'opération.

3° Il prend naissance lorsqu'on précipite une dissolution neutre d'un chlorure double de rhodium et d'alcali par un monosulfure alcalin pris en dissolu-

tion très étendue (une molécule de monosulfure pour cent dix molécules d'eau); mais ce procédé n'est pas à recommander, car il donne toujours un sesquisulfure mélangé de traces d'alcali qui proviennent de la décomposition du sulfosel $Rh^2S^3.3Na^2S$ effectuée sous l'influence d'une grande quantité d'eau (*Voir* plus loin).

Propriétés. — Le sesquisulfure de rhodium est une poudre noire très dense; il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins, inattaquable par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique, difficilement attaquable par le brome même à 100°, décomposable seulement par l'eau régale à 100°; il ne s'oxyde pas à l'air humide : ces deux derniers caractères le différencient du sulfhydrate de sulfure qui est décrit plus bas, et que l'on nomme communément et improprement sesquisulfure de rhodium hydraté.

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 286.)

SULFHYDRATE DE SULFURE DE RHODIUM.

$Rh^2S^3.3H^2S.$

C'est ce sulfhydrate de sulfure qui, plus ou moins dissocié en H^2S et Rh^2S^3, constitue ce que l'on appelle communément le sesquisulfure préparé par voie humide.

Préparation. — On chauffe en vase clos, à la température de 100°, et jusqu'à décoloration complète, une dissolution très faiblement acide de sesquichlorure de rhodium en présence d'une dissolution saturée d'hydrogène sulfuré renfermant un très grand excès du gaz par rapport au métal employé. Lorsqu'on opère en dehors de ces conditions spéciales, on obtient : du sulfhydrate de sulfure plus ou moins dissocié par l'eau si l'hydrogène sulfuré est en excès par rapport au métal, et du sesquisulfure si au contraire le métal est en excès par rapport à l'hydrogène sulfuré.

Propriétés. — C'est un précipité noir brun, très volumineux, insoluble dans les sulfures alcalins, inattaquable par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique, très facilement attaquable par le brome et par l'eau régale, surtout à 100°. Chauffé à 100° en vase clos avec cinq cents fois son poids d'eau, il se décompose presque totalement au bout de vingt à vingt-quatre heures en hydrogène sulfuré et sesquisulfure de rhodium; la décomposition est totale et plus rapide lorsqu'on opère dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et traversé par un courant d'azote; elle s'effectue très rapidement lorsqu'on emploie, au lieu d'eau, une dissolution d'un sel de rhodium employée en excès. Ce sulfhydrate de sulfure n'est stable qu'en présence d'un très grand excès d'hydrogène sulfuré; il est très oxydable à l'air. Il ne peut donc être ni recueilli sur des filtres, ni lavé et séché pour être analysé directement; aussi a-t-on dû, pour en fixer la constitution, employer une méthode indirecte qui permet de l'analyser au

sein même de la dissolution dans laquelle il a pris naissance : il serait trop long d'entrer dans les détails du mode opératoire, nous renvoyons sur ce point au mémoire original.

Cette formation d'un sulfhydrate de sulfure est plus générale qu'on ne le croit communément (Baubigny, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCIV, p. 1417); seulement, chez les métaux du platine on observe ceci de particulier, c'est que de très altérable et très facilement attaquable par les réactifs, le sulfhydrate de sulfure en perdant H^2S devient stable et inattaquable, tandis que chez beaucoup d'autres métaux on n'observe pas de différences sensibles entre les propriétés des deux corps.

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 286 et suiv.)

D'après Lecocq de Boisbaudran, il existerait deux sesquisulfures de rhodium *analytiquement* différents : l'un formé à basse température, qui est brun rosé, faiblement soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique; l'autre formé à 100°, qui est brun noir et qui est insoluble dans ces mêmes réactifs (Lecocq de Boisbaudran, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. XCVI, p. 152). Cette hypothèse provient d'une interprétation erronée de la réaction qu'exercent les sulfures alcalins sur les sels de rhodium. L'explication de ce fait en est donnée plus loin à propos des sulfures doubles; le premier sulfure est un mélange d'oxyde et de sulfure; le second, formé à 100°, est le vrai sesquisulfure; quant au rhodium dissous par le sulfhydrate d'ammoniaque, il a dû l'être à l'état de sel roséorhodique formé sous l'influence de l'ammoniaque en excès que renfermait peut-être le sulfure d'ammonium employé.

SULFURES DOUBLES.

SULFURE DE RHODIUM ET DE SODIUM.

$Rh^2S^3.3\,Na^2S$.

Préparation. — On chauffe en vase clos, à la température de 100°, jusqu'à décoloration complète, une dissolution de chlorure double de rhodium et de sodium additionnée d'une dissolution concentrée de monosulfure de sodium employé en grand excès; on opère de façon que le volume total du mélange renferme au plus trente-deux molécules d'eau pour une molécule de monosulfure alcalin. Le précipité formé dans ces conditions possède la composition d'un sulfosel $Rh^2S^3.3\,Na^2S$, correspondant au sulfhydrate de sulfure $Rh^2S^3.3\,H^2S$.

Lorsqu'on opère avec des dissolutions très diluées, le volume total du mélange représentant au moins cent dix molécules d'eau pour une molécule de monosulfure de sodium, le précipité est constitué par du sesquisulfure Rh^2S^3 accompagné de traces d'alcali.

Entre ces deux limites de dilution, il se forme des corps intermédiaires que l'on peut considérer comme le sulfosel primitif plus ou moins dissocié par l'eau.

Enfin, lorsque la dilution du mélange dépasse cinq cent cinquante molé-

cules d'eau pour une molécule de monosulfure alcalin, le précipité formé à froid (par suite de la transformation du monosulfure de sodium en soude et hydrogène sulfuré) est jaune et constitué non par le sesquisulfure, mais par le *sesquioxyde*, et celui-ci ne se transforme plus ou moins complètement en sesquisulfure que par une ébullition prolongée en présence de la liqueur dans laquelle il a pris naissance. On peut même se servir de cette réaction comme d'une expérience de cours propre à montrer l'action de l'eau sur les sulfures dissous : $Na^2S + 2H^2O = 2Na(OH) + H^2S$.

Il en résulte que l'on ne doit pas employer les sulfures alcalins pour préparer le sesquisulfure Rh^2S^3; en effet, dans les dissolutions concentrées il est accompagné de sulfure alcalin, et dans les dissolutions étendues il peut être souillé de sesquioxyde non transformé, ayant entraîné lui-même un certaine quantité d'alcali.

Propriétés. — C'est un précipité noir, très volumineux, insoluble dans les sulfures alcalins, facilement attaquable par le brome et par l'eau régale, surtout à 100°. Ce corps est inaltérable en présence des sulfures alcalins concentrés, mais il est décomposable par l'eau pure; il ne peut donc être isolé : on met sa formation et sa constitution en évidence par une méthode indirecte d'analyse analogue à celle qui a été employée pour le sulfhydrate de sulfure. Les acides chlorhydrique et azotique étendus le décomposent en dissolvant le sulfure alcalin et en laissant le sesquisulfure de rhodium.

(Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 295.)

Le chlorure double de rhodium et de potassium donne avec le monosulfure de potassium un composé analogue, jouissant de propriétés semblables.

Enfin, il faut signaler un écueil analytique qui expliquerait jusqu'à un certain point les contradictions apparentes que l'on rencontre dans les ouvrages anciens relativement à la solubilité du sesquisulfure de rhodium dans les sulfures alcalins.

Lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré un sel de rhodium en présence d'un sel d'or, d'étain, d'arsenic ou d'antimoine, et que l'on essaye de séparer le sulfure de rhodium d'avec les sulfures des autres métaux en traitant le mélange des sulfures par un sulfure alcalin, le sesquisulfure de rhodium se dissout dans ce réactif en quantités assez notables à la faveur des autres sulfures qui y sont solubles, probablement par suite de la formation d'un sulfure double, phénomène analogue à celui que Riban (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 241) a signalé pour le sulfure de platine (Leidié, *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 300).

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE PHOSPHORE.

En chauffant dans l'hydrogène le phosphate basique de rhodium, on obtient un résidu d'apparence métallique constitué par du rhodium accompagné d'une assez grande quantité de phosphore (Claus) : ce phosphure semble être plutôt un mélange qu'une combinaison définie.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'ARSENIC.

On fond ensemble dans un creuset l'arsenic et le rhodium, et on calcine à l'air l'alliage fusible ainsi obtenu : le rhodium qui reste comme résidu, après grillage et réduction, est très cassant, indice qu'il renferme encore de l'arsenic (Wollaston). Il y a lieu de faire ici la même remarque que pour le phosphure de rhodium.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC LE CARBONE.

Lorsqu'on chauffe dans un tube à boule traversé par un courant de gaz d'éclairage le rhodium qui a été obtenu par la décomposition du chlorure double $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl,3H^2O$, et qui a conservé la forme de ce sel, le métal absorbe du carbone, il se partage en lamelles et augmente considérablement de volume. L'augmentation de poids qu'il éprouve ainsi est de 11,22 pour 100 : la formule d'un carbure de rhodium RhC exigerait 10,43 pour 100 de carbone.

Exposées à l'air, ces lamelles deviennent incandescentes : une partie seulement du carbone qu'elles renferment est brûlée, le reste ne brûle pas, même lorsqu'on les chauffe dans un courant d'oxygène. Ce corps absorbe l'hydrogène à la température ordinaire, il devient incandescent, ne diminue pas notablement de volume, et laisse un résidu de rhodium métallique extrêmement divisé.

(Th. Wilm, *Deut. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 874.)

Il semblerait résulter de ces expériences que le carbone ne se dissout pas dans le rhodium, comme il le fait pour le platine et le palladium, mais qu'il se combine avec lui. Or, si l'on considère combien la combustion du graphite dans l'oxygène s'effectue difficilement, il serait tout aussi plausible d'admettre que le carbone s'est dissous dans le rhodium sous forme de graphite.

Les expériences récentes de Moissan sont venues apporter une confirmation à cette manière de voir.

Le rhodium fond rapidement au four électrique. 5 grammes de métal finement pulvérisé ont été placés dans un petit creuset de charbon muni de son couvercle (après avoir été additionnés d'un peu de charbon de sucre en poudre). Le tout était disposé dans un autre creuset rempli de charbon de sucre en poudre. On chauffe dans un four électrique pendant dix minutes avec un courant de 300 ampères et de 50 volts. Après l'expérience, le métal est réuni en un seul culot; il n'a pas changé sensiblement de poids ; ce culot est

malléable et se lime avec facilité. L'analyse montre qu'il renferme 1,42 pour 100 de carbone que l'on caractérise comme du graphite foisonnant en le transformant en acide graphitique.

Dans une seconde expérience, le même métal, déjà carburé, a été refondu dans les mêmes conditions, mais avec un courant de 910 ampères et de 50 volts, et en chauffant pendant cinq minutes. Le nouveau culot est moins malléable; il peut encore se limer, mais il s'écrase sous le marteau. Il renferme du graphite inégalement réparti dans sa masse : trois analyses ont donné 2,72, 4,37, 7,38 pour 100 de graphite.

Le carbone se dissout donc dans le rhodium sans s'y combiner, et il y cristallise sous forme de graphite.

(Moissan, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXIII, p. 16; *Bull. Soc. chim.* [3], t. XV, p. 1292.)

COMBINAISON DU RHODIUM AVEC LE CYANOGÈNE.

RHODICYANURES.

En cherchant à contrôler le travail de Claus (*Neue Beiträge*, 1854, p. 96), relatif au sesquicyanure de rhodium et de potassium, Martius (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXVIII, p. 372) obtint aussi un cyanure double; mais il lui trouva des propriétés très différentes de celles du cyanure double d'iridium et de potassium que l'on obtient dans des conditions identiques et qui possède une formule semblable. Ainsi, tandis que le cyanure d'iridium et de potassium reste stable en présence des acides étendus et de l'acide acétique concentré, le cyanure de rhodium et de potassium, traité par ces réactifs, se décomposait; il se dégageait de l'acide cyanhydrique et il se déposait une poudre rouge carmin insoluble dans l'eau, qui était indécomposable par les acides même concentrés, et qui était soluble dans un excès de cyanure de potassium. L'analyse de cette poudre rouge lui donna des chiffres assez voisins de ceux qu'exigerait la formule Rh^2Cy^6; la précipitation de cette poudre par les acides, et sa solubilité dans le cyanure de potassium, lui firent admettre, par analogie, que, si elle représentait le sesquicyanure Rh^2Cy^6, le cyanure double dont elle dérivait avait pour formule $Rh^2Cy^6.6KCy$.

Martius recommande même cette propriété comme très avantageuse pour séparer l'iridium du rhodium ; les cyanures des deux métaux étant traités par les acides étendus, l'iridium resterait en dissolution, le rhodium se précipiterait sous forme de sesquicyanure Rh^2Cy^6, procédé analogue à celui que l'on emploie quelquefois pour séparer le cobalt du nickel lorsque les deux métaux sont sous forme de cyanures doubles alcalins.

Il résulterait de ce travail de Martius que le cyanure double d'iridium serait comparable aux platinocyanures ou aux cobalticyanures, c'est-à-dire qu'il

serait le sel de potassium $(Ir^2Cy^{12})M^6$ d'un acide iridiocyanhydrique $(Ir^2Cy^{12})H^6$, tandis que le cyanure de rhodium et de potassium serait comparable aux cyanures doubles de palladium et de potassium, ou de nickel et de potassium, c'est-à-dire qu'il serait une combinaison moléculaire des deux cyanures :

$$Rh^2Cy^6 + 6KCy = Rh^2Cy^6,6KCy.$$

Leidié a repris ces travaux déjà anciens de Claus et de Martius. Il est arrivé à des résultats tout à fait différents, et les conclusions de ses recherches ajoutent un argument de plus en faveur du rapprochement qu'il y a lieu de faire entre le rhodium, d'une part, et le chrome, le cobalt, le manganèse et le fer d'autre part.

(Leidié, *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXX, p. 87.)

RHODICYANURE DE POTASSIUM.

$(Rh^2Cy^{12})K^6$.

Claus préparait ce corps en fondant ensemble, au rouge naissant, un mélange de cyanure de potassium et de chlorure double de rhodium et d'ammonium. Martius le préparait en chauffant au rouge sombre un mélange intime de rhodium et de ferricyanure de potassium finement pulvérisés.

Récemment, Leidié a cherché à contrôler leurs expériences.

Le rhodium, maintenu en fusion au rouge avec du cyanure de potassium, s'y dissout à peine à l'abri de l'air. Au contact de l'air, suivant la durée de la réaction, on peut dissoudre de 15 à 25 pour 100 du métal employé : le composé que l'on peut séparer par des cristallisations du cyanure de potassium en excès n'est pas le rhodicyanure de potassium. Les chlorures doubles alcalins du rhodium, le chlorure anhydre, le sulfate, chauffés jusqu'à la température de fusion du cyanure de potassium avec un excès de ce sel, donnent plusieurs produits en même temps que le rhodicyanure; le sesquioxyde est réduit avec formation de métal. Quant à la fusion du rhodium ou d'un de ses sels avec le ferrocyanure de potassium, elle ne mène à aucun résultat comparable d'une expérience à l'autre.

Modes de formation. — On peut l'obtenir en chauffant avec une solution concentrée de cyanure de potassium *pur* (surtout exempte de formiate) différents composés du rhodium.

Le chlorure anhydre préparé à 440°, le sulfate neutre desséché à 440°, se dissolvent avec facilité dans le cyanure de potassium; les chlorures doubles solubles font facilement double décomposition avec lui.

Le sesquioxyde, pas plus que le sesquisulfure de rhodium, qu'ils aient été

préparés par voie sèche ou par voie humide, ne se dissolvent dans le cyanure de potassium.

Les modes de préparation précédents obligent à séparer par des cristallisations répétées les sels qui proviennent de la double décomposition : le procédé suivant, plus pénible, il est vrai, donne du premier coup le rhodicyanure seul.

PRÉPARATION.

On dissout dans la potasse le sesquioxyde de rhodium récemment précipité ; on verse cette solution dans une quantité d'acide cyanhydrique étendu calculée de façon à avoir un excès d'acide cyanhydrique par rapport à celui qui est nécessaire d'abord pour former le rhodicyanure $Rh^2Cy^6.6\,KCy$, puis pour transformer l'excès de potasse en cyanure de potassium.

On abandonne le mélange à lui-même à l'abri de l'air ; la combinaison s'effectue, puis l'excès d'acide cyanhydrique se polymérise et devient insoluble ; on filtre, on laisse cristalliser dans le vide sec ; on sépare quelques cristaux de cyanure de potassium qui se séparent en premier lieu ; enfin, les cristaux de rhodicyanure, primitivement brun foncé, se déposent complètement décolorés à la suite de deux cristallisations.

PROPRIÉTÉS.

C'est un corps qui se présente sous la forme de prismes monocliniques très légèrement teintés en jaune, il est anhydre, et extrêmement solubles dans l'eau.

La potasse concentrée le décompose ; l'acide chlorhydrique le décompose également en donnant lieu à un brusque dégagement de gaz acide cyanhydrique sans formation de produits insolubles ; l'oxyde de mercure le transforme à l'ébullition en potasse, cyanure mercurique et sesquioxyde de rhodium. L'analyse donne pour les rapports entre le cyanogène, le potassium et le rhodium, les nombres $Cy^6 : K^3 : Rh$, soit $Rh^2Cy^{12}K^6$.

Or la manière dont ce corps se comporte vis-à-vis des réactifs et des sels métalliques en fait un *rhodicyanure* $Rh^2Cy^{12}K^6$ et non un *cyanure double* $Rh^2Cy^6,6\,KCy$; et, ce qui vient achever de démontrer cette constitution, c'est la loi de l'isormophisme. Ces cristaux sont isomorphes des ferricyanure, manganicyanure, cobalticyanure, chromicyanure de potassium ; enfin, ils possèdent le même signe optique, les mêmes propriétés optiques, les mêmes angles cristallographiques, que le ferricyanure de potassium.

Détermination cristallographique :

Cristaux monocliniques, formés des faces $m(110)$, h^1 (100), $d^{\frac{1}{2}}(100)$ et $s = 12\overline{2}$. Macle parallèle à h^1 se répétant plusieurs fois. Ce sont les faces les plus habituelles et la macle caractéristique du ferricyanure de potassium

auquel ils ressemblent absolument, à la couleur près. Les valeurs paramétriques sont :

$$a : b : c :: 1,2858 : 1 : 0,8109 \text{ (1)},$$
$$\beta = 20^\circ 29'.$$

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1. La bissectrice aiguë, *positive*, paraît coïncider avec l'axe vertical, comme dans le manganicyanure, tandis que dans le ferricyanure et dans le cobalticyanure elle s'en écarte de 3° à 4°. L'angle extérieur des axes optiques a pour valeur :

2E 62° 55′ (lithium),
63° 35′ (sodium),
64° 23′ (thallium).

Il n'y a pas de dispersion inclinée sensible.
(H. Dufet, *compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXXX, p. 87, 88.)

DÉRIVÉS AMMONIÉS DU RHODIUM.

Lorsque l'on soumet à une ébullition prolongée, en présence d'un grand excès d'ammoniaque, le sesquichlorure de rhodium ou l'un de ses chlorures doubles, une partie seulement du rhodium se précipite sous forme de sesquioxyde; l'autre partie, restée dissoute, cristallise par le refroidissement sous forme d'un composé jouissant de propriétés particulières. Ce composé est le chlorure chloropurpuréorhodique : il est assez important pour que l'on insiste sur son histoire.

Il a été préparé pour la première fois, à l'aide du chlorure de rhodium et d'ammonium, par Vauquelin; celui-ci le considérait, en se basant sur certaines suppositions, comme un sous-muriate ammoniacal de rhodium (*Ann. Chim. et Phys.* [1], t. LXXXVIII, p. 193). Il a été reproduit ensuite au moyen du sesquichlorure et des autres chlorures doubles par Berzelius (*K. Vet. Akad. Handlingar*, 1828, S. 41), qui, sans chercher d'ailleurs à en établir la constitution, considéra, lui aussi, le corps dissous comme un sous-muriate ammoniacal, et le précipité comme de l'oxyde de rhodium ammoniacal.

(1) Dans les sels isomorphes du même groupe, on a :

Ferricyanure de potassium.........	1,2876 : 1 : 0,89115; β = 90° 6′.
Cobalticyanure de potassium........	1,2860 : 1 : 0,80930; β = 90° 17′.
Manganicyanure de potassium......	1,2891 : 1 : 0,80110; β = 90° 7′.

Claus, le premier (1), fit connaître sa composition d'une façon certaine, et étudia, en 1854, ses propriétés principales. Il l'appela *chlorure de rhodium ammoniacal*, et représenta sa constitution par la formule $Rh^2Cl^6.10AzH^3$. Il reconnut qu'il pouvait supporter l'ébullition avec la potasse sans dégager d'ammoniaque, que les sels d'argent n'en précipitaient la totalité du chlore qu'à la suite d'une ébullition prolongée, et une partie seulement, qu'il évaluait aux deux tiers environ, lorsqu'on opérait à froid. En le soumettant à un contact prolongé avec l'oxyde d'argent humide, il obtint une dissolution qui, évaporée dans le vide, laissait une matière jaune et amorphe, jouissant de toutes les propriétés d'un alcali fixe, bleuissant le tournesol, attirant l'acide carbonique de l'air, chassant l'ammoniaque et les bases fixes de leurs dissolutions, se combinant aux acides pour former des sels dont quelques-uns étaient bien cristallisés.

Claus admit alors qu'au chlorure de rhodium ammoniacal $Rh^2Cl^6.10AzH^3$ correspondait une base anhydre, l'oxyde de rhodium ammoniacal $Rh^2O^3.10AzH^3$, et à celle-ci, un hydrate, des sels, etc... Il obtint ainsi un certain nombre de composés formant une série régulière; il leur attribua les formules suivantes par analogie avec les sels ammoniacaux :

Oxyde de rhodium ammoniacal anhydre...	$(Rh^2O^3.10AzH^3)$.
— — hydraté...	$(Rh^2O^3.10AzH^3),3H^2O$.
Chlorure de rhodium ammoniacal.......	$(Rh^2Cl^6.10AzH^3)$.
Carbonate —	$(Rh^2O^3.10AzH^3).3CO^2,3H^2O$.
Sulfate —	$(Rh^2O^3.10AzH^3).3SO^3,3H^2O$.
Azotate —	$(Rh^2O^3.10AzH^3).3Az^2O^5$.
Phosphate —	(incristallisable).
Oxalate —	(précipité cristallin).

Mais Claus méconnut la présence du chlore dans la molécule de l'hydrate chloropurpuréorhodique précisément parce que la transformation des sels purpuréorhodiques en sels roséorhodiques lui échappa, ou plutôt il méconnut la modification purpuréorhodique : les sels qu'il a préparés et décrits étaient des sels roséorhodiques, plus ou moins mélangés de sels purpuréorhodiques. L'honneur ne lui en revient pas moins d'avoir tracé une voie qui devait mener Jörgensen à des recherches aussi brillantes que fécondes en résultats (Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Dorpat, 1854, p. 85, 88, 89).

A peu près à la même époque, Blomstrand (*Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XXVII, p. 189) étudiait les dérivés ammoniacaux du platine, Gibbs et Genth (*Sillim. Americ. Journ.* [2], t. XXV, p. 248) ceux du cobalt; chacun de son côté avait émis l'idée que des dérivés analogues à ceux du platine ou à ceux du cobalt pourraient bien exister chez d'autres métaux du platine, mais aucun d'eux ne chercha à étudier la constitution du chlorure chloropurpuréorhodique.

(1) Claus, *Journ. für prackt. Chem.* [1] t. LXIII, p. 99. — *Beitr. zur Chemie der Platinmetalle*, 1854, p. 85. — *Jahresbericht Chem.*, 1855, p. 133.

Celle-ci n'a été réellement élucidée et établie que par Jörgensen, qui, ayant approfondi l'étude des combinaisons ammoniacales du chrome et du cobalt, et l'ayant étendue aux combinaisons ammoniacales du rhodium, montra qu'entre les combinaisons formées par ces trois métaux dans des conditions analogues, il existait un parallélisme parfait. Ce sont ses travaux que nous allons maintenant résumer.

(Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXV, p. 346-418; t. XXVII, p. 433-489; t. XXIX, p. 409; t. XXXIV, p. 394; t. XXXIX, p. 25, 409; t. XLII, p. 206; t. XLIV, p. 48, 63; t. XLV, p. 274, etc. Voir l'*Index bibliographique*.)

Les dérivés ammoniés du rhodium se subdivisent en quatre groupes fondamentaux. Cette subdivision repose sur le nombre et la nature des molécules ammoniacales (AzH^3) ou (C^3H^5Az) qu'ils renferment, sur la présence ou l'absence d'eau (H^2O) de constitution, enfin sur l'adjonction au groupement ($Rh^2.n\ AzH^3$) d'un autre élément ou groupement susceptible de l'accompagner dans ses combinaisons multiples, élément ou groupement qui peut être (Cl), (Br), (AzO^2), (AzO^3), etc. (1)

I. — Dérivés purpuréorhodiques.
II. — Dérivés roséorhodiques.
III. — Dérivés lutéorhodiques.
IV. — Dérivés dichlorotétrapyridinerhodiques.

I. — Les dérivés *purpuréorhodiques* sont de la forme ($Rh^2.10\,AzH^3.X^6$) $=$ ($X^2.Rh^2.10\,AzH^3)X^4$; X y représente un élément monovalent comme Cl, Br, I, ou un radical monovalent comme [AzO^2] ou [AzO^3]. Sur ces six atomes ou radicaux monovalents, quatre seulement peuvent être remplacés par quatre autres éléments monovalents ou deux autres éléments divalents, etc.; les deux autres font partie intégrante d'un radical tétratomique complexe chloré : $(Cl^2.Rh^2.10\,AzH^3)^{IV}$, bromé : $(Br^2.Rh^2.10\,AzH^3)^{IV}$, iodé : $(I^2.Rh^2.10\,AzH^3)^{IV}$, nitrité : $([AzO^2]^2.Rh^2.10\,AzH^3)^{IV}$, ou nitraté : $([AzO^3]^2.Rh^2.10\,AzH^3)^{IV}$, et ne peuvent en être chassés que par la destruction de ce radical, ou tout au moins par suite d'un changement complet dans sa constitution.

Suivant la nature de l'élément lié au radical, on aura donc cinq sortes de sels :

(A.) **Sels chloropurpuréorhodiques** : $(Cl^2.Rh^2.10\,AzH^3)X^4$.

(B.) **Sels bromopurpuréorhodiques** : $(Br^2.Rh^2.10\,AzH^3)X^4$.

(1) Au moment de la découverte des dérivés ammoniacaux du cobalt, on n'avait aucune idée sur leur constitution, et Fremy, pour les dénommer, s'était servi de noms empruntés à leurs colorations respectives.

Bien que cette nomenclature ne puisse s'appliquer aux composés correspondants du rhodium qui sont presque complètement incolores, Jörgensen a conservé en partie ces dénominations.

Nous n'avons pas jugé que nous étions en droit de changer les dénominations attribuées par Jörgensen à ces composés en leur donnant des noms plus rationnels, tels que ceux que Palmaër a donné récemment aux bases ammoniacoiridiques analogues. Nous avons respecté les idées de Jörgensen et suivi sa classification pas à pas. — (Note du rédacteur.)

(C.) **Sels iodopurpuréorhodiques** : $(I^2.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

(D.) **Sels nitritopurpuréorhodiques** (ou *xanthorhodiques*) : $(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

(E.) **Sels nitratopurpuréorhodiques** : $(2AzO^3.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

II. — Les dérivés *roséorhodiques* sont des dérivés de la forme $(Rh^2.10AzH^3,2H^2O)X^6$ dans lesquels X représente un élément monovalent. Ces six éléments peuvent tous être facilement remplacés par d'autres éléments proportionnellement à leur valence; aucun d'eux n'est lié au groupe $(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)$. Le radical roséorhodique est hexavalent.

III. — Les dérivés *lutéorhodiques* (1) renferment douze molécules d'ammoniaque. Ils sont de la forme $(Rh^2.12AzH^3)X^6$, X représentant un élément monovalent Ces six éléments peuvent *tous* être échangés par voie de double décomposition, c'est-à-dire qu'aucun n'est lié au groupement $(Rh^2.12AzH^3)$.

Le radical lutéorhodique est hexavalent. Jörgensen dans ses derniers travaux a dédoublé leur formule et les a écrits $(Rh.6AzH^3)$. Nous avons maintenu la formule double, pour donner plus d'uniformité à l'exposé de ses travaux.

IV. — Les dérivés *dichlorotétrapyridinerhodiques* appartiennent au type $(Rh^2.10AzH^3.Cl^6) = (Cl^4.Rh^2.10AzH^3)Cl^2$ analogue en principe à celui des composés purpuréorhodiques, mais qui en diffère en ce que sur les six atomes de chlore qu'ils renferment, quatre au lieu de deux font partie intégrante du radical, et qu'il contient huit molécules de pyridine au lieu de dix molécules d'ammoniaque; leur radical est divalent. Ils n'ont donné jusqu'à présent qu'une seule série de dérivés, qui sont les sels de dichlorotétrapyridinerhodium : $(Cl^4.Rh^2.8[C^5H^5Az])X^2$.

Pour Jörgensen, les sels purpuréorhodiques posséderaient en partie la fonction d'amines primaires, en partie la fonction de sels métalliques; les sels roséorhodiques seraient à la fois des amines primaires et des oximes primaires : dans cette dernière fonction l'oxygène y serait tétratomique comme le soufre dans les sulfiues; les sels lutéorhodiques ne posséderaient qu'une seule fonction, celle d'amines primaires.

Les combinaisons ammoniacales du rhodium offrent avec celles du chrome, du cobalt et de l'iridium un parallélisme presque absolu, ce qui constitue entre ces métaux un point de rapprochement important au point de vue de la classification.

Jörgensen a fait dériver ses composés chromiques, cobaltiques, rhodiques, de deux atomes de métal Cr^2, Co^2, Rh^2; Palmaër a fait dériver les composés iridiques d'un seul atome Ir.

(1) La découverte des sels lutéorhodiques est postérieure à celle de leurs analogues, les sels lutéochromiques $(Cr^2.12AzH^3)X^6$ et lutéocobaltiques $(Co^2.12AzH^3)X^6$. Jörgensen n'a pas jugé à propos de donner aux sels lutéorhodiques une formule analogue $(Rh^2.12AzH^3)X^6$; il l'a dédoublée et écrite : $(Rh.6AzH^3)X^3$. Comme ces composés dérivent du sesquichlorure Rh^2Cl^6 et du type roséorhodique, nous avons maintenu pour le rhodium la notation primitivement donnée aux sels correspondants du chrome et du cobalt.

Les dérivés purpuréorhodiques correspondent aux dérivés pentamineiridiques;

Les dérivés roséorhodiques correspondent aux dérivés aquopentamineiridiques;

Les dérivés lutéorhodiques correspondent aux dérivés hexamineiridiques.

La concordance entre les deux nomenclatures, celles de Jörgensen et celle de Palmaër, a été indiquée à l'article *Iridium* (Voir *Dérivés ammoniés de l'iridium*).

I. — DÉRIVÉS PURPURÉORHODIQUES[1].

$[M^2.Rh^2.10AzH^3]X^4$.

Le sesquichlorure de rhodium soumis à l'ébullition en présence de l'ammoniaque se transforme en chlorure chloropurpuréorhodique $(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$, qui se dépose par le refroidissement.

Lorsque la dissolution de ce sel, saturée à froid et acidulée par l'acide azotique, est traitée par un sel d'argent, quatre atomes de chlore seulement sont précipités à l'état de chlorure d'argent; lorsqu'on traite ce sel, à basse température, par les acides bromhydrique, sulfurique, azotique concentrés, quatre atomes de chlore sont chassés à l'état d'acide chlorhydrique, et il se forme un bromure, un sulfate, un azotate renfermant encore deux atomes de chlore. Lorsqu'on broie ce sel avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et humide, si le contact est de peu de durée, on obtient du chlorure d'argent et un liquide qui renferme en dissolution une véritable base analogue à la potasse : elle bleuit le tournesol rouge, absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, chasse l'ammoniaque des sels ammoniacaux, précipite de leurs sels les oxydes insolubles dans l'eau et redissout l'alumine gélatineuse; de plus, lorsqu'on la neutralise par l'acide chlorhydrique ou par les acides bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, azotique, on obtient : soit le chlorure primitif, soit un bromure, un iodure, un sulfate, un azotate renfermant deux atomes de chlore par molécule de sel.

Sur les six atomes de chlore du composé, deux d'entre eux font donc en réalité partie intégrante d'une molécule complexe, véritable radical, formée de chlore, de rhodium et d'ammoniaque, et le chlorure chloropurpuréorhodique peut alors être considéré comme le chlorure saturé d'un radical chloropurpuréorhodique tétravalent $(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)^{IV}$ capable de se prêter à des substitutions ou à des doubles décompositions.

On conçoit alors que les quatre autres atomes de chlore puissent seuls être remplacés par quatre atomes de brome, d'iode ou d'un élément monovalent quelconque, par deux atomes d'un corps divalent, par un atome d'un corps tétravalent, etc.

Au chlorure chloropurpuréorhodique correspondent un oxyde, des sels haloïdes et des sels oxygénés; ces corps forment une série parfaitement régu-

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* (2), t. XXVII, p. 433-489.

lière de composés qui sont analogues par leur formule et leur constitution aux composés chloropurpuréochromiques et chloropurpuréocobaltiques.

$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$	Chlorure chloropurpuréorhodique.
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Br^4$	Bromure —
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)I^4$	Iodure —
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)(OH)^4$	Hydrate —
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)(AzO^3)^4$	Azotate —
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)(SO^4)^2$	Sulfate —

On a obtenu par un procédé analogue, c'est-à-dire par l'action directe de l'ammoniaque sur le sesquibromure ou sur le sesquiiodure de rhodium :

le bromure bromopurpuréorhodique : $(Br^2.Rh^2.10AzH^3)Br^4$,

et

l'iodure iodopurpuréorhodique : $(I^2.Rh^2.10AzH^3)I^4$,

et l'on a obtenu par voie indirecte :

le chlorure nitritopurpuréorhodique : $(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$,

et

le chlorure nitratopurpuréorhodique : $(2AzO^3.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$.

Le brome et l'iode dans les deux premiers, les groupements AzO^2 et AzO^3 dans les deux derniers, se comportent comme les deux atomes de chlore soudés au radical chloropurpuréorhodique dans le chlorure chloropurpuréorhodique.

Tous ces dérivés *purpuréorhodiques* possèdent donc une constitution semblable et donnent des dérivés entièrement comparables.

Les sels purpuréorhodiques se transforment sous certaines influences en sels roséorhodiques, et ceux-ci peuvent, dans certaines conditions, subir la transformation inverse en sels purpuréorhodiques : les sels roséorhodiques, qui pourraient paraître posséder la même formule brute que leurs isomères, ont cependant une constitution toute différente. Les caractères différentiels de ces deux modifications seront exposés plus loin (Voir *Sels roséorhodiques*).

A. — SELS CHLOROPURPURÉORHODIQUES (1).

$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3]X^4$.

Les modes de formation et les propriétés des sels chloropurpuréorhodiques ont été exposés plus haut à propos des sels purpuréorhodiques en général. Ils sont en effet le type de ces sortes de composés, l'histoire chimique des sels bromopurpuréorhodiques et iodopurpuréorhodiques étant pour ainsi dire calquée sur celle des composés chloropurpuréorhodiques.

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 434-489.

CHLORURE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$[Cl^2.Rh^4.10AzH^3]Cl^4$.

Syn. — *Chlorure de rhodium ammoniacal.* — *Chloramidure de rhodium.*

Préparation. — 1° On fait bouillir avec un excès d'ammoniaque une dissolution de sesquichlorure de rhodium, ou de chlorure double de rhodium et d'ammonium; le précipité primitivement formé se redissout partiellement si la dissolution est concentrée, et totalement si elle est étendue. On filtre la dissolution chaude et on l'évapore à siccité; on reprend le résidu par l'eau bouillante, qui abandonne par refroidissement le chlorure chloropurpuréorhodique (Claus).

Pour avoir un sel parfaitement pur et exempt de chlorure roséorhodique, il est bon de reprendre une seconde fois par l'eau bouillante les cristaux ainsi obtenus, et de précipiter la dissolution par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau : on laisse refroidir, et tout le chlorure chloropurpuréorhodique, qui est complètement insoluble à froid dans ce mélange, se dépose, tandis que le chlorure roséorhodique y est au contraire très soluble. Les cristaux sont égouttés, lavés successivement à l'acide chlorhydrique étendu et à l'alcool, et enfin séchés d'abord à l'air, puis à 100° (Jörgensen).

2° On peut éviter la préparation préalable du sesquichlorure ou du chlorure double de rhodium, en employant le procédé suivant donné par Claus (*Jahresbericht der Chemie*, 1855, p. 433) et perfectionné par Jörgensen (*loc. cit.*).

L'alliage de rhodium et de zinc est traité par l'acide chlorhydrique pour enlever l'excès de zinc, puis le résidu est dissous dans l'eau régale; la dissolution, séparée du rhodium non dissous, est évaporée à sec au bain-marie, le résidu est repris par l'eau, et la liqueur est additionnée de chlorure d'ammonium (pour précipiter à l'état de chloroiridate d'ammonium les dernières traces d'iridium que le métal employé aurait pu contenir), puis filtrée après un repos de vingt-quatre heures. Elle est alors additionnée d'un grand excès d'ammoniaque et portée à l'ébullition de façon à redissoudre complètement le précipité qui s'est formé. On évapore à sec au bain-marie cette dissolution. Le résidu, qui est un mélange de chlorure chloropurpuréorhodique (accompagné d'un peu de chlorure roséorhodique), de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc, est lavé à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau : on enlève ainsi les deux derniers corps et le chlorure roséorhodique; le chlorure chloropurpuréorhodique reste indissous. Pour purifier ce dernier, on le lave à l'eau froide, on le redissout dans l'eau bouillante, et on le précipite de sa dissolution filtrée bouillante par de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; on répète une deuxième fois cette opération; enfin, on lave les cristaux avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'alcool; finalement on les sèche d'abord à l'air, ensuite à 100° (Jörgensen).

Propriétés. — Le chlorure chloropurpuréorhodique est une poudre cristalline blanc jaunâtre; les cristaux formés lentement sont quelquefois assez volumineux et alors légèrement teintés en jaune chamois. Ce sel est isomorphe avec le chlorure chloropurpuréocobaltique. Sa densité est de 2,079 à 18°, et de 2,072 à 18°,4 (eau à $+4° = 1$). Son volume moléculaire est égal à 283,8; il se rapproche donc beaucoup de celui du composé chromique (289,2) et de celui du composé cobaltique (277,7) correspondants.

Il est soluble dans 179 parties d'eau à 14°, et beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu et froid; il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, qui l'abandonne inaltéré par refroidissement. Il est relativement très stable, car il peut supporter la température de 190° sans altération; la décomposition ne commence à être sensible qu'à partir de 200°.

Chauffé dans l'hydrogène au rouge sombre, il donne du rhodium pur; il se forme de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium :

$$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3]Cl^4 + 6H = 2Rh + 4AzH^3 + 6AzH^4Cl.$$

En remplaçant l'hydrogène par le gaz acide chlorhydrique sec, on obtient de même un résidu de rhodium métallique.

Chauffé dans l'acide carbonique sec, il se décompose suivant la réaction :

$$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3]Cl^4 = 2Rh + 6AzH^4Cl + 2AzH^3 + 2Az + 6H.$$

Une partie de l'ammoniaque se dissocie en donnant de l'azote et de l'hydrogène.

Chauffé dans le chlore sec au rouge sombre, il donne naissance à du sesquichlorure de rhodium anhydre et insoluble.

Les agents réducteurs : zinc et acide chlorhydrique à froid, zinc et alcali à chaud, amalgame de sodium à froid, en précipitent le métal; avec les deux derniers, il se dégage de l'ammoniaque.

Il résiste énergiquement aux agents oxydants employés en liqueur acide : chlore, brome, eau régale, acide chlorhydrique et chlorate de potassium, acide chlorhydrique et permanganate de potassium. Les oxydants employés en liqueur alcaline réussissent mieux; ainsi, lorsqu'on le dissout à chaud dans la soude concentrée et qu'on y ajoute ensuite de l'hypochlorite de soude en dissolution saturée, il ne se forme rien à froid; mais en chauffant un certain temps il se dégage de l'azote, la liqueur devient verte, puis il se dépose un précipité noir verdâtre volumineux qui paraît être le bioxyde de rhodium RhO^2.

La dissolution saturée pour la température ordinaire est précipitée complètement par l'addition d'une suffisante quantité d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Elle donne avec l'acide bromhydrique étendu, l'iodure de potassium en solution concentrée, l'acide azotique étendu, le chlorure platinique, l'acide hydrofluosilicique, des composés dans lesquels quatre atomes de chlore sont remplacés par une quantité équivalente soit d'un autre

élément simple, soit d'un radical complexe, pour donner naissance respectivement au bromure, à l'iodure, à l'azotate, au chloroplatinate, au fluosilicate chloropurpuréorhodiques. Le chlorure de mercure et de sodium, l'iodure de mercure et de sodium, l'hyposulfite de sodium, le chromate neutre et le chromate acide de potassium, l'oxalate neutre d'ammonium, l'acide picrique, donnent dans cette dissolution des précipités cristallins, tantôt blancs, tantôt plus ou moins teintés en jaune, qui, examinés au microscope, possèdent des formes assez caractéristiques pour servir de réactions microchimiques; nous renvoyons au mémoire original pour ces détails qui nous entraîneraient trop loin.

La dissolution, acidulée par l'acide azotique et traitée par un sel d'argent soluble, donne à froid un précipité de chlorure d'argent renfermant les deux tiers seulement du chlore; par une ébullition prolongée, la totalité du chlore est précipitée: la molécule se trouvant en partie détruite, en partie transformée en sel roséorhodique. Chauffé à 100° avec la soude ou l'ammoniaque concentrées, il se transforme en chlorure roséorhodique sans dégagement d'ammoniaque.

	Calculé.			
	Rh = 104,00		Rh = 103,00	
2Rh	208,00	35,24	206,00	35,02
6Cl	212,24	35,96	212,24	36,09
$10\,AzH^3$	170,00	28,80	170,00	28,89
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$	590,24	100,00	588,24	100,00

	Trouvé.						
	Claus. — (Nombres extrêmes)		H. Sainte-Claire Deville et Debray.	Jörgensen. — (Nombres extrêmes)			Seubert et Kobbé (Moyenne)
2Rh	35,13	35,72	34,60	34,95	34,99	35,35	34,95
6Cl	35,39	35,92	»	»	»	»	36,08
$10\,AzH^3$	28,53	28,55	»	»	»	»	»
$(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$	99,05	100,19					

Détermination cristallographique (1) :

Prismes orthorhombiques :

$$a : b : c :: 0,9895 : 1 : 1,5522.$$

Formes observées : a^1 (101), e^1 (011).

Petits cristaux jaunâtres, adamantins, formés de a^1 et e^1 également développés. Les faces sont toujours un peu courbes et inégales. Les cristaux affectent

(1) Ces angles sont ceux que forment les faces entre elles. Dans quelques notations on emploie les angles de normales; il suffit alors de remplacer par leurs suppléments les angles ci-dessus énoncés. Les notations employées dans les déterminations que nous avons empruntées aux travaux de Jörgensen, ont été toutes transformées dans le même système, dans celui qui a été employé au cours de cet ouvrage. (*Voir la page suivante.*)

souvent une forme pseudo-quadratique, et sont clivables parallèlement à l'un des deux dômes.

	Calculés.	Mesurés — Jörgensen.	Mesurés — Keferstein.
{ e^1e^1 sur p (011) $(0\bar{1}\bar{1})$ ……	*Fondamental*	*114° 25′	115° 9′
{ e^1e^1 sur g^1 (011) $(01\bar{1})$ ……	65° 35′	65° 39′	—
{ a^1a^1 sur p (101) $(\bar{1}01)$ ……	*Fondamental*	*114° 58′	118° 30′
{ a^1a^1 sur h' (101) $(10\bar{1})$ ……	65° 2′	64° 59′,5	—
{ e^1a^1 (*adj.*) (011) (101) ……	73° 5′,5	73° 1′,5	—
{ e^1a^1 sur m (011) $(10\bar{1})$ ……	106° 55′,5	106° 54′	—

Il est isomorphe avec les chlorures chloropurpuréochromique et chloropurpuréocobaltique; le premier de ces corps est en cristaux très petits et non mesurables, les cristaux du second sont mesurables, mais les mesures sont moins exactes que celles du chlorure chloropurpuréorhodique; voici celles du chlorure chloropurpuréocobaltique :

Cristaux orthorhombiques…….	$a : b : c :: 0,9825 : 1 : 1,5347.$
Formes observées………….	a^1 (101) e^1 (011).

(Thopsoë, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 441.)

HYDRATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3](OH)^4.$$

Cet hydrate n'a jamais été isolé de sa dissolution.

Lorsqu'on met en contact pendant cinq minutes environ, à froid, le chlorure chloropurpuréorhodique avec de l'eau et de l'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme du chlorure d'argent et de l'hydrate chloropurpuréorhodique qui reste dans la dissolution. Cet hydrate possède une réaction fortement alcaline, absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, chasse l'ammoniaque de ses sels, précipite les métaux de leur dissolution, redissout l'alumine, mais non pas les oxydes de cuivre et d'argent; en un mot, il est entièrement comparable à l'hydrate de potasse ou à l'hydrate de soude. La base anhydre n'a pas été isolée. L'hydrate neutralisé par les acides fournit les sels correspondants.

La base hydratée se transforme lentement à froid, rapidement à 100°, sans dégagement d'ammoniaque, en un mélange de chlorure roséorhodique et d'hydrate roséorhodique :

$$Cl^2.Rh^2.10AzH^3)(OH)^4] + 6H^2O = (Rh^2.10AzH^3.2H^2O)Cl^6 + 2[(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)(OH)^6]$$

On peut constater alors, qu'étant neutralisée par l'acide azotique, les deux atomes de chlore qui faisaient partie de sa molécule sont précipités directement à froid par les sels d'argent, et qu'étant neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle fournit les réactions caractéristiques des sels roséorhodiques.

L'altération spontanée de l'hydrate chloropurpuréorhodique explique l'erreur dans laquelle est tombé Claus qui effectuait la mise en liberté de cette base au moyen d'un contact prolongé avec l'oxyde d'argent, erreur qui l'a conduit d'abord à prendre l'hydrate roséorhodique pour le radical du chlorure chloropurpuréorhodique, et ensuite à obtenir des sels exempts de chlore, c'est-à-dire des sels roséorhodiques. Cette transformation réciproque des deux variétés de sels l'une dans l'autre explique aussi pourquoi, étant donnés les anciens procédés de préparation du chlorure chloropurpuréorhodique, la modification connue sous le nom de chlorure roséorhodique a pu passer inobservée.

FLUOSILICATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$[Cl^2.Rh^2.10AzH\ ](SiFl^6)^2$.

Préparation. — La dissolution de chlorure chloropurpuréorhodique, saturée à la température de 60°, est versée dans de l'acide hydrofluosilicique refroidi et employé en excès. Le précipité cristallin qui prend naissance au bout de quelques instants est lavé à l'acide hydrofluosilicique étendu, à l'eau, puis à l'alcool, et enfin séché à l'air.

Propriétés. — Prismes microscopiques légèrement jaunâtres, constitués par des rhomboèdres de 72°,30 à 73°, isomorphes avec les sels correspondants du cobalt et du chrome. Ce sel chauffé dans l'air donne du sesquioxyde de rhodium, et chauffé dans l'hydrogène donne du rhodium métallique, tous deux exempts de silicium. Il est peu soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique étendus de leur volume d'eau le transforment respectivement en chlorure et en nitrate chloropurpuréorhodiques.

CHLOROPLATINATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3](PtCl^6)^2$.

Préparation. — On mélange des dissolutions de chlorure platinique et de chlorure chloropurpuréorhodique. Le sel double se dépose peu à peu.

Propriétés. — Précipité cristallin, jaune chamois, insoluble dans l'eau froide, analogue aux composés correspondants du chrome et du cobalt.

SULFATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE NEUTRE.

$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3](SO^4)^2,4H^2O$.

Préparation. — 1° On neutralise exactement par l'acide sulfurique étendu la dissolution de l'hydrate chloropurpuréorhodique, et l'on évapore le mélange jusqu'à cristallisation.

2° On précipite par l'alcool les eaux mères d'où s'est déposé le sulfate acide. Le précipité volumineux ainsi formé est recueilli, lavé à l'alcool, puis dissous dans la moindre quantité possible d'eau chaude. Le sulfate neutre cristallise par refroidissement.

Propriétés. — Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude. Il cristallise en prismes jaunes, longs quelquefois d'un demi-centimètre.

SULFATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE ACIDE.

$2([Cl^2.Rh^2.10AzH^3][SO^4]^2),3(SH^2O^4)$.

Préparation. — On mélange peu à peu 15 grammes d'acide sulfurique concentré avec 5 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique pulvérisé, en ayant soin de refroidir pendant l'opération : lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on dissout le mélange dans 60 centimètres cubes d'eau tiède et on filtre. Le sel cristallise par refroidissement; on l'essore, on le lave à l'alcool et on le sèche à l'air.

Propriétés. — Il se présente sous forme de prismes soyeux, d'un jaune de soufre, longs quelquefois de 1 centimètre. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Chauffé dans l'air, il donne le sesquioxyde de rhodium, et dans l'hydrogène le rhodium pur. Ce sel correspond par sa formule aux sulfates analogues du chrome et du cobalt, ainsi qu'au sulfate de potassium $4(SK^2O^4)^2.3(SH^2O^4)$ décrit par Berthelot (*Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXX, p. 443). Ses propriétés sont celles des autres sels chloropurpuréorhodiques. Cependant l'action de l'iode lui est particulière et donne un dérivé intéressant : sa dissolution froide et saturée, étant additionnée d'iode dissous dans l'iodure de potassium, abandonne des tables rhomboïdales qui sont d'un vert olivâtre avec des reflets analogues à ceux des cantharides et qui possèdent des propriétés comparables à celles de la tourmaline : ils absorbent énergiquement les rayons de lumière polarisée, et de plus, suivant une des sections principales ils paraissent d'une couleur olivâtre clair, suivant l'autre section principale ils paraissent complètement opaques.

AZOTATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3](AzO^3)^4$.

Préparation. — On verse une dissolution concentrée et chaude de chlorure chloropurpuréorhodique dans l'acide azotique (D = 1,33) refroidi. Il se forme au bout de quelques instants un précipité cristallin qu'on lave à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool, et qu'on sèche à l'air.

Propriétés. — Il cristallise en octaèdres microscopiques d'un blanc jaunâtre : il est peu soluble dans l'eau froide, mais cependant plus que le chlorure. Il se transforme comme ce dernier, sous l'influence de la potasse à la température de 100°, en sel roséorhodique. Ses autres réactions sont celles des autres composés purpuréorhodiques.

CARBONATE CHLOROPURPURÉORHODIQUE.

$[Cl^2.Rh^2.10AzH^3](CO^3)^2,2H^2O$.

Préparation. — On broie le chlorure chloropurpuréorhodique avec du carbonate d'argent récemment précipité et délayé dans l'eau ; on jette le mélange sur un filtre et on reçoit la liqueur filtrée dans de l'alcool. Il se forme alors un précipité que l'on sépare et que l'on redissout dans un peu d'eau pour enlever des traces de chlorure d'argent entraîné ; la dissolution aqueuse est filtrée et précipitée de nouveau par l'alcool.

Propriétés. — C'est un précipité cristallin, jaune paille, qui, vu au microscope, se présente sous forme de prismes droits tantôt à quatre, tantôt à six pans. Il est assez soluble dans l'eau. Il est beaucoup moins stable que les sels précédents, car les acides même étendus le décomposent en chassant l'acide carbonique et en donnant naissance aux sels correspondants ; de plus il fait double décomposition avec un certain nombre de sels.

B. — SELS BROMOPURPURÉORHODIQUES (1).

$(Br^2.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

Le bromure bromopurpuréorhodique et ses dérivés correspondent, terme pour terme, par leur constitution et par leurs propriétés, au chlorure chloropurpuréorhodique et à ses dérivés.

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 461.

BROMURE BROMOPURPURÉORHODIQUE.

$[Br^2.Rh^2.10AzH^3]Br^4$.

Préparation. — 1° On traite l'alliage de zinc et de rhodium par une dissolution concentrée et bouillante d'acide bromhydrique à laquelle on a ajouté du brome : la dissolution effectuée, on chasse l'excès de brome par l'ébullition, on étend d'eau, et on filtre pour séparer le rhodium non dissous. On opère ensuite avec la liqueur filtrée comme on l'a fait pour la préparation du chlorure chloropurpuréorhodique, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique.

2° On dissout 5 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique dans 30 centimètres cubes d'une solution de soude à 7 pour 100, et on chauffe une heure environ au bain-marie : le sel étant ainsi transformé en chlorure roséorhodique, on verse dans la dissolution froide 50 centimètres cubes d'acide bromhydrique concentré qui transforme tout le chlorure roséorhodique en bromure roséorhodique $(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)Br^6$, lequel se dépose peu à peu : on le lave alors avec de l'acide bromhydrique étendu, puis avec de l'alcool ; enfin on le sèche d'abord à l'air, et ensuite à 100° ; il perd alors deux molécules d'eau et de bromure roséorhodique, se transforme en bromure bromopurpuréorhodique.

3° On prépare une dissolution d'hydrate roséorhodique (*Voir plus haut :* 2°) en employant 5 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique ; cette dissolution, amenée au volume de 20 centimètres cubes, est exactement saturée par de l'acide bromhydrique étendu de son volume d'eau et additionnée d'une nouvelle quantité de cet acide égale à celle employée pour la neutralisation. On chauffe deux heures environ au bain-marie et on laisse refroidir. Le bromure roséorhodique se trouve ainsi transformé en bromure bromopurpuréorhodique qui se dépose par refroidissement, et qui est purifié comme on l'a vu précédemment.

Propriétés. — Cristaux jaunes, peu volumineux, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude (encore moins que le chlorure chloropurpuréorhodique), complètement insolubles dans l'acide bromhydrique étendu et dans l'alcool. Leur densité à $+10°$ est comprise entre 2,650 et 2,643 (eau à $+4° = 1$). Leur volume moléculaire est égal à 323,4 à $+17°$,5.

Le bromure bromopurpuréorhodique possède une constitution analogue à celle du chlorure chloropurpuréorhodique ; comme lui, il échange facilement quatre de ses atomes de brome, les deux autres formant partie intégrante du radical bromopurpuréorhodique $[Br^2.Rh^2.10AzH^3]^{IV}$ tétravalent. C'est ainsi que traité par l'acide azotique, par l'acide chlorhydrique, par l'acide hydrofluosilicique, par le carbonate d'argent, il donne respectivement l'azotate, le chlorure, le fluosilicate, le carbonate bromopurpuréorhodiques, analogues aux composés chloropurpuréorhodiques correspondants. Soumis à l'ébullition avec la potasse ou la soude, ou bien traité à froid par l'oxyde d'argent humide, il donne l'hydrate bromopurpuréorhodique ; celui-ci, moins stable que l'hydrate

chloropurpuréorhodique, se transforme facilement en un mélange de bromure roséorhodique et d'hydrate roséorhodique.

Le chlorure platinique, le bromure de platine et de sodium, le chlorure de mercure et de sodium, le bromure de mercure et de sodium dans ses dissolutions froides, le chromate neutre et le bichromate de potassium, l'hyposulfite de sodium, l'oxalate acide d'ammonium dans ses dissolutions chaudes, donnent des précipités cristallins plus ou moins colorés et caractéristiques. L'iodure de potassium donne avec lui des cristaux tricliniques d'iodure bromopurpuréorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.		
2 Rh	206,00	24,07	24,19	24,08	24,14
$10 AzH^3$	170,00	19,86	»	»	»
6 Br	487,56	56,07	56,00	»	»
$(Br^2.Rh^2.10AzH^3)Br^4$.	854,56	100,00			

Détermination cristallographique :

Cristaux orthorhombiques...... $a : b : c = 0,9919 : 1 : 1,5542$.
Formes observées.............. $a^1(101).e^1(011).p(001).h^1(100)$.

On peut donc considérer le bromure bromopurpuréorhodique comme isomorphe avec le chlorure; les cristaux possèdent d'ailleurs les mêmes formes a^1 et e^1, avec h^1 et g^1 très réduits.

	Calculés.	Mesurés (1).
e^1e^1 sur p (011) (0$\bar{1}\bar{1}$)..........	*114° 29′	114° 32′
e^1e^1 sur g^1 (011) (01$\bar{1}$)..........	65° 31′	65° 33′
e^1p (011) (001)..........	57° 14′,5	57° 8′
a^1a^1 sur p (101) ($\bar{1}$01)..........	*114° 54′,5	114° 56′
a^1a^1 sur h^1 (101) ($\bar{1}$01)..........	* 65° 5′,5	65° 7′
a^1h^1 (101) (100)..........	32° 33′	*appr.* 32° 43′
a^1p (101) (001)..........	57° 27′	57° 31′
a^1e^1 *adj.* (101) (011)..........	73° 4′,5	73° 4′
a^1e^1 sur m (101) (01$\bar{1}$)..........	106° 55′,5	105° 50′

(Thopsoë, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 463.)

FLUOSILICATE BROMOPURPURÉORHODIQUE.

$[Br^2.Rh^2.10\,AzH^3](SiFl^6)^2$.

On le prépare comme le composé chloropurpuréorhodique correspondant. Il cristallise en écailles jaunes, soyeuses.

(1) L'angle fondamental a été calculé d'après les angles marqués d'un astérisque. Même observation pour ces angles que pour ceux du chlorure : les angles donnés ici sont ceux que forment les faces entre elles. (*Voir la note des pages* 291 *et* 337.)

BROMOPLATINATE BROMOPURPURÉORHODIQUE.

$[Br^2.Rh^2.10AzH^3](PtBr^6)^2$.

Préparation. — On verse une dissolution saturée de bromure bromopurpuréorhodique renfermant 1gr,39 de ce sel, dans une dissolution étendue renfermant 3gr,52 de bromure double de platine et de sodium.

Propriétés. — Petits cristaux qui sont d'un jaune rouge ou d'un rouge cinabre, suivant que le sel a cristallisé dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante. Ils sont complètement insolubles dans l'eau. L'acide bromhydrique les décompose en bromure de platine et en bromure bromopurpuréorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh............	206,00	10,92 pour 100	10,75 pour 100.
2Pt.............	389,00	20,68 —	20,95 —

AZOTATE BROMOPURPURÉORHODIQUE.

$[Br^2.Rh^2.10AzH^3](AzO^3)^4$.

Préparation. — On verse une dissolution saturée à chaud de bromure bromopurpuréorhodique dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau et refroidi; le précipité est lavé à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool, et séché à l'air; on le fait cristalliser dans l'eau chaude.

Propriétés. — Octaèdres peu solubles dans l'eau.

C. — SELS IODOPURPURÉORHODIQUES (1).

$(I^2.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

L'histoire chimique de ces corps est pour ainsi dire calquée sur celle des composés chlorés et bromés correspondants, leur constitution étant analogue.

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 468.

IODURE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$[I^2.Rh^2.10AzH^3]I^4$.

Préparation. — 1° On opère comme pour la préparation du bromure bromopurpuréorhodique, en substituant au brome et à l'acide bromhydrique l'iode et l'acide iodhydrique.

2° On fait bouillir avec de la soude le chlorure chloropurpuréorhodique; il se transforme ainsi en chlorure roséorhodique : cette dissolution, chauffée à 100° pendant deux heures avec un excès d'acide iodhydrique, perd tout le chlore qu'elle renferme et donne naissance à l'iodure roséorhodique; celui-ci à son tour se transforme en iodure iodopurpuréorhodique sous l'influence de l'eau à 100°, et se dépose petit à petit par refroidissement. On lave les cristaux à l'acide iodhydrique, puis à l'eau froide, enfin à l'alcool, et on les sèche à l'air.

Le procédé suivant est préférable pour l'obtenir absolument pur.

3° On sursature la dissolution d'hydrate roséorhodique par de l'acide iodhydrique bien exempt d'iode, et on sature l'excès de cet acide par l'ammoniaque. On chauffe deux heures environ à 100°, puis on évapore à sec pour chasser l'ammoniaque et transformer l'iodure roséorhodique en iodure iodopurpuréorhodique. On lave le résidu à l'eau froide, et, après avoir enlevé ainsi l'iodure d'ammonium, on fait recristalliser l'iodure iodopurpuréorhodique dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Il se présente sous forme de cristaux colorés comme le bichromate de potassium, peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'acide iodhydrique étendu et dans l'alcool. Leur densité (rapportée à celle de l'eau à $+4°$) est de 3,11 à $+14°,8$, et de 3,12 à $+16°,2$; leur volume moléculaire à la température de 15°,5 est égal 365,3.

L'ébullition avec l'ammoniaque ou la soude le transforme rapidement en iodure roséorhodique. Traité par l'oxyde d'argent humide, il donne l'hydrate iodopurpuréorhodique, lequel se transforme très rapidement en un mélange d'iodure roséorhodique et d'hydrate roséorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh	206,00	18,32	18,22
$10AzH^3$	170,00	14,97	»
6I	759,30	66,71	66,82
	1135,30	100,00	

Détermination cristallographique. — Cristaux rhombiques aplatis suivant h^1 :

$$a : b : c = 0,979 : 1 : 1,545.$$

Formes observées :

$$h^1(100) . a^1(101) . e^1(011) . g^3(120) . p(001).$$

Par le refroidissement lent de la solution saturée à chaud, le sel se dépose parfois sous forme de cristaux brunâtres, allongés suivant la grande diagonale de la base, en donnant une combinaison aplatie des formes h^1 a^1 e^1 dominant, avec g^3 et p très aplatis.

Il est isomorphe avec le chlorure chloropurpuréorhodique et avec le bromure bromopurpuréorhodique.

		Calculés.	Mesurés (1).
h^1a^1	(100) (101)............	*fondamental*	32°,21′
a^1a^1 sur p	(101) ($\bar{1}$01)............	115° 18′	»
h^1p	(100) (001)............	90° 0′	89° 55′
e^1e^1 sur p	(011) (0$\bar{1}\bar{1}$)............	* 114° 11′	114° 8′
e^1e^1 sur g^1	(011) (01$\bar{1}$)............	* 65° 49′	65° 41′
e^1a^1 *adj.*	(011) (101)............	73° 6′	72° 53′
h^1g^3	(100) (120)............	62° 56′,5	62° 56′
g^3g^3	(120) ($\bar{1}$20)............	54° 7′	54° 45′
g^3a^1	(120) (101)............	67° 24′	66° 47′

(Thopsoë, *Journ. für prackt. Chem.*, t. XXVII, p. 471.)

CHLORURE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$$[I^2.Rh^2.10AzH^3]Cl^4.$$

Préparation. — On fait digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau l'iodure iodopurpuréorhodique : celui-ci se transforme peu à peu en chlorure iodopurpuréorhodique, lequel se sépare en vertu de son insolubilité dans l'acide chlorhydrique ; on le purifie en le faisant redissoudre dans l'eau bouillante et en recevant la dissolution filtrée dans l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau ; on lave le précipité cristallin qui se dépose avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'alcool, et enfin, après l'avoir essoré, on le dessèche à 100°.

Ce sel sert de point de départ pour la préparation des composés iodopurpuréorhodiques autres que l'iodure.

(1) Le second angle fondamental a été calculé d'après la moyenne des deux angles marqués d'un astérisque.

Même observation pour ces angles que pour ceux du chlorure et du bromure ; les angles donnés ici sont ceux que forment les faces entre elles. (*Voir la note des pages* 291 *et* 337.)

Propriétés. — Octaèdres microscopiques d'un jaune de chrome, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool.

Leur dissolution saturée et froide donne avec les réactifs employés pour l'iodure iodopurpuréorhodique des précipités plus ou moins colorés, qui le caractérisent comme ils caractérisent l'iodure iodopurpuréorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh	206,00	26,73	26,72
2I	253,10	32,85	32,71
10AzH³	170,00	22,06	»
4Cl	141,48	18,36	18,50
[I².Rh².10AzH³]Cl⁴	770,58	100,00	

FLUOSILICATE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$[I^2.Rh^2.10\,AzH^3]\,(SiFl^6)^2$.

Préparation. — On verse une dissolution saturée et tiède de chlorure iodopurpuréorhodique dans de l'acide hydrofluosilicique concentré et refroidi : on purifie le précipité cristallin comme on l'a fait pour le fluosilicate bromopurpuréorhodique.

Propriétés. — Il constitue des écailles soyeuses, d'un jaune de chrome, insolubles dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau le transforme inversement à froid en chlorure iodopurpuréorhodique.

IODOPLATINATE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$[I^2Rh^2.10AzH^3]\,(PtI^6)^2$.

Préparation. — On le prépare comme le bromoplatinate bromopurpuréorhodique en précipitant le chlorure, le nitrate ou l'iodure iodopurpuréorhodique par l'iodure double de platine et de calcium.

Propriétés. — Cristaux microscopiques noirâtres, complètement insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh	206,00	8,10 pour 100	8,24 pour 100.
2Pt	389,00	15,33 —	15,14 —

SULFATE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$[I^2.Rh^2.10AzH^3]\,(SO^4)^2$.

On a obtenu ce sel à l'état anhydre, et sous forme d'hydrate à six molécules d'eau.

1° *Préparation du sulfate hydraté.* — On triture $3^{gr},60$ de chlorure iodopurpuréorhodique avec 10 grammes d'acide sulfurique concentré et refroidi : le dégagement d'acide chlorhydrique terminé, on reprend le mélange par 40 centimètres cubes d'eau froide, et on abandonne cette dissolution à elle-même, après y avoir ajouté, pour la désursaturer, quelques cristaux obtenus en précipitant une petite quantité de la liqueur par de l'alcool à 95 pour 100. Au bout de vingt-quatre heures, on obtient un abondant dépôt de cristaux jaune orangé, volumineux, qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche ensuite à l'air libre. Le sel ainsi obtenu est un hydrate à six molécules d'eau :

$$[I^2.Rh^2.10\,AzH^3](SO^4)^2,6\,H^2O.$$

2° *Préparation du sel anhydre.* — On obtient le sulfate anhydre, soit en desséchant à la température de 100° ou dans le vide sec l'hydrate précédent, soit en additionnant d'un grand excès d'alcool à 95 pour 100 les eaux mères au sein desquelles s'est déposé le sel hydraté : le précipité jaune ainsi obtenu est lavé à l'alcool absolu et redissous dans l'eau chaude ; cette dissolution additionnée d'alcool à 95 pour 100 abandonne peu à peu le sulfate anhydre :

$$[I^2.Rh^2.10\,AzH^3](SO^4)^2.$$

Propriétés. — 1° Le sulfate hydraté $[I^2.Rh^2.10AzH^3](SO^4)^2,6\,H^2O$ constitue des cristaux jaune orangé, assez volumineux, non efflorescents.

2° Le sulfate anhydre $[I^2.Rh^2.10\,AzH^3](SO^4)^2$ cristallise en écailles d'un jaune orangé qui sont des prismes quadratiques.

1° *Sel hydraté.*

	Calculé.		Jörgensen.	
2Rh	206,00	22,15	22,16	»
2I	253,10	27,31	»	27,09
$10AzH^3$	170,00	18,28	»	»
$2SO^4$	191,64	20,65	»	»
$6H^2O$	107,76	11,61	11,66	11,40
$[I^2.Rh^2.10AzH^3](SO^4)^2,6H^2O$	928,50	100,00		

2° *Sel anhydre.*

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh	206,00	25,09	24,80
2I	253,10	30,89	»
$10AzH^3$	170,00	20,67	»
$2SO^4$	191,64	23,35	»
$[I^2.Rh^2.10AzH^3](SO^4)^2$	820,74	100,00	

AZOTATE IODOPURPURÉORHODIQUE.

$[I^2.Rh^2.10AzH^3](AzO^3)^4$.

Préparation. — On verse la dissolution saturée et froide du chlorure iodopurpuréorhodique dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau : le précipité est lavé à l'acide azotique étendu, ensuite à l'alcool, séché, et enfin repris par l'eau bouillante qui l'abandonne par refroidissement.

Propriétés. — Octaèdres microscopiques appartenant au système régulier, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'acide azotique étendu et dans l'alcool.

D. — SELS NITRITOPURPUREORHODIQUES (1).

$(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

SYN. — *Sels xanthorhodiques.*

Les sels nitritopurpuréorhodiques, primitivement appelés par Jörgensen sels xanthorhodiques, peuvent être comparés aux sels chloro, bromo, iodopurpuréorhodiques. Le groupement AzO^2, résidu de l'acide azoteux $AzO^2.H$, joue dans le radical nitritopurpuréorhodique un rôle analogue à celui du chlore, du brome, de l'iode, dans les sels chloro, bromo, iodopurpuréorhodiques, et ne peut en être chassé sans que la molécule soit détruite; ce radical nitritopurpuréorhodique $(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)^{IV}$ est tétravalent, et engendre aussi toute une série de sels :

Chlorure nitritopurpuréorhodique	....	$(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$.
Hydrate —	.....	$(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(OH)^4$.
Azotate —	.....	$(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(AzO^3)^4$.
Sulfate —	.....	$(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(SO^4)^2$, etc.

Ces sels se préparent différemment des autres, à l'aide d'une méthode indirecte qui consiste en principe à transformer un sel chloropurpuréorhodique en sel roséorhodique, puis celui-ci en sel nitritopurpuréorhodique par une double décomposition :

$$(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)Cl^6 + (AzO^2Na)^6 = (2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(AzO^2)^4 + 2H^2O + 6NaCl.$$

Ils viennent resserrer les liens d'analogie qui relient le rhodium au chrome et au cobalt dont les composés analogues possèdent une composition et une

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXXIV, p. 410-422.

constitution semblables, les sels rhodiques étant toutefois plus stables que les sels chromiques et cobaltiques correspondants.

Quant à la constitution intime de leur molécule, voici l'opinion de l'auteur. De ce que le radical AzO^2 ne peut en être chassé à froid, pas même par l'acide sulfurique concentré, il ne s'ensuit pas que ce soient des composés nitrosés comparables au nitréthane ou au nitrobenzol, car ni l'hydrogène sulfuré ni le sulfhydrate d'ammoniaque n'exercent d'action réductrice sur eux; ce ne sont pas non plus des azotites de constitution particulière. La stabilité remarquable de ce groupe AzO^2 au milieu d'une molécule complexe tient en partie à la nature du métal qui constitue la base fondamentale du sel, en partie à ce que l'azote pentavalent s'y trouve combiné à lui-même; cette hypothèse est représentée par le schéma suivant :

$$\underbrace{[(AzO^2)^2Rh^2(AzH^3)^{10}][AzO^3]^4}_{\text{Azotate nitritopurpuréorhodique ou xanthorhodique.}} = \left\{\begin{array}{l} O'' = Az^{v} - O' \\ \qquad \| \\ O'' = Az^{v} - O'' \end{array}\right\rangle \left(Rh^2.10AzH^3\right) \begin{array}{l} / AzO^3 \\ - AzO^3 \\ - AzO^3 \\ \backslash AzO^3. \end{array}$$

C'est l'azotate nitritopurpuréorhodique qui sert à préparer tous les autres composés nitritopurpuréorhodiques ou xanthorhodiques.

AZOTATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3](AzO^3)^4$.

Préparation. — On transforme en chlorure roséorhodique 5 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique dissous dans 50 centimètres cubes d'eau, en les faisant bouillir avec une dissolution de soude au $1/15^e$; dans le liquide refroidi on dissout 10 grammes d'azotite de sodium, et on y ajoute peu à peu un mélange formé de 33 centimètres cubes d'acide azotique ($D = 1{,}4$) et de 67 centimètres cubes d'eau. Le précipité est alors lavé à l'acide azotique étendu, ensuite à l'alcool, et enfin séché. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau froide et on le précipite par l'addition d'acide azotique étendu de son volume d'eau et refroidi.

Propriétés. — Il cristallise en octaèdres microscopiques, d'un blanc de neige. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau chaude. Chauffé à 100°, il se décompose lentement; à température élevée, il déflagre avec explosion en laissant un résidu volumineux de rhodium métallique.

Il est beaucoup plus stable que l'azotate nitratopurpuréorhodique ; ainsi, une ébullition prolongée avec l'eau, avec l'ammoniaque ou avec la soude ne l'altère pas. Au contraire, l'acide chlorhydrique étendu, l'acide azotique concentré le transforment dans ces conditions : le premier donne naissance au chlorure chloropurpuréorhodique, le second à l'azotate nitratopurpuréorhodique. La difficulté avec laquelle les sels nitritopurpuréorhodiques abandonnent

[AzO^2] fait que la plupart des réactifs habituels du rhodium sont sans action sur lui.

Sa dissolution saturée à froid donne avec l'acide bromhydrique, l'iodure de potassium, le chlorure d'or, le chlorure de mercure et de sodium, le chromate neutre et le bichromate de potassium, le ferrocyanure de potassium, des précipités cristallins d'un blanc plus ou moins jaunâtre qui sont caractéristiques.

Traité par l'iode dans les mêmes conditions que le sulfate nitritopurpuréorhodique (*Voir plus loin*), il donne un dérivé analogue. Celui-ci est un précipité brunâtre, d'aspect métallique, formé d'aiguilles dichroïques minces et longues de plusieurs millimètres; celles-ci, suivant une des diagonales de la base paraissent opaques ou rouge sang foncé selon qu'elles sont plus ou moins épaisses, et suivant l'autre diagonale paraissent brun olivâtre clair.

	Calculé.		Jörgensen.
2 Rh	206,00	28,77 pour 100	28,78 pour 100.
16 Az	224,00	31,28 —	—

CHLORURE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

[$2\,AzO^2.Rh^2.10\,AzH^3$]Cl^4.

Préparation. — On le prépare comme l'azotate, en remplaçant l'acide azotique par l'acide chlorhydrique. Pour le purifier, on le redissout dans l'eau froide et on précipite cette dissolution en y versant un mélange formé de volumes égaux d'alcool à 95 pour 100 et d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau.

Propriétés. — Précipité blanc jaunâtre, formé d'octaèdres microscopiques. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'azotate. Sa dissolution donne les mêmes réactions que celle de l'azotate.

	Calculé.		Jörgensen.
2 Rh	206,00	33,77 pour 100	33,81 pour 100.
12 Az	168,00	27,54 —	27,67 —
4 Cl	141,48	23,30 —	23,38 —

BROMURE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

[$2\,AzO^2.Rh^2.10\,AzH^3$]Br^4.

Préparation. — La solution de l'azotate nitritopurpuréorhodique saturée à froid est additionnée du tiers de son volume d'acide bromhydrique concentré (bouillant à 126°): le précipité est lavé à l'acide bromhydrique, puis à l'alcool, enfin essoré et séché.

Propriétés. — Précipité blanc, cristallin, formé d'octaèdres microscopiques assez solubles dans l'eau, surtout à chaud.

	Calculé.		Jörgensen.
2 Rh............	206,00	26,14 pour 100	26,16 pour 100.
4 Br............	319,00	40,61 —	40,85 —

HYDRATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

Lorsqu'on traite la dissolution du chlorure nitropurpuréorhodique par de l'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme du chlorure d'argent, et la dissolution se comporte comme une dissolution d'hydrate nitritopurpuréorhodique $(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(OH)^4$.

Cet hydrate, qui n'a pas été isolé, est caractérisé par la propriété qu'il possède de reproduire les sels nitritopurpuréorhodiques lorsque l'on sature ses dissolutions par un acide. Il se comporte comme un alcali énergique : il absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, précipite les oxydes d'argent, de cuivre, d'aluminium, de magnésium de leurs sels, chasse l'ammoniaque et même la potasse de leurs combinaisons : ainsi par exemple, en mélangeant des dissolutions de chlorure de potassium et d'azotate nitritopurpuréorhodique, il se forme de l'azotate de potassium et du chlorure nitritopurpuréorhodique qui, étant beaucoup moins soluble, se précipite. La dissolution d'hydrate nitritopurpuréorhodique n'est pas transformée par une ébullition prolongée en un mélange d'hydrate roséorhodique et d'azotite roséorhodique.

FLUOSILICATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3][SiFl^6]^2$.

Préparation. — On verse la dissolution saturée à froid de l'azotate nitritopurpuréorhodique dans un excès d'acide hydrofluosilicique ; le précipité est lavé à l'eau froide et séché à l'air.

Propriétés. — Précipité soyeux, d'un blanc de neige, qui se présente au microscope tantôt sous forme d'un prisme rhombique de 78° environ, tantôt sous forme de prismes rectangulaires terminés par des extrémités tronquées.

CHLOROPLATINATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3](PtCl^6)^2$.

Préparation. — On verse du chlorure platinique dans une dissolution saturée à froid d'azotate nitritopurpuréorhodique : on fait recristalliser le précipité dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Fines aiguilles prismatiques, jaune chamois, très peu solubles dans l'eau.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh + 2Pt.....	595,00	46,73 pour 100	46,73 pour 100.
12Cl............	424,44	33,18 —	33,06 —

DITHIONATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3](S^2O^6)^2,2H^2O.$

Préparation. — Une dissolution froide et saturée d'azotate nitritopurpuréorhodique est additionnée d'un excès de dithionate de sodium; on emploie une molécule du premier sel pour six molécules du second; il se forme un précipité qu'on lave à l'eau froide.

Propriétés. — Précipité blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau froide.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh............	206,00	25,00 pour 100	24,96 pour 100.
$2H^2O$..........	35,92	4,38 —	4,40 —

SULFATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE NEUTRE.

$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3](SO^4)^2.$

Préparation. — On broie le chlorure nitritopurpuréorhodique avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré et refroidi; il se dégage de l'acide chlorhydrique sans que l'on observe la formation d'oxydes chlorés de l'azote; la réaction terminée, on délaye la masse dans 12 parties d'eau froide : on sépare le magma cristallin qui se forme, on le redissout dans l'eau chaude et on verse de l'alcool dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle se trouble; le sulfate se dépose peu à peu.

Propriétés. — Il cristallise sous forme d'aiguilles jaunes, soyeuses, très aplaties. Il est assez soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool; il déflagre comme l'azotate. L'action que l'iode exerce sur lui est particulièrement intéressante, et le dérivé qui en résulte est comparable à celui que forme dans les mêmes conditions le sulfate chloropurpuréorhodique. Sa dissolution saturée et froide, étant additionnée d'iode dissous dans une solution concentrée d'iodure de potassium, donne naissance à un précipité vert foncé possédant des reflets analogues à ceux des cantharides : ce précipité se montre sous le microscope comme constitué par des prismes rectangulaires qui, lorsqu'ils

sont minces, paraissent transparents et rouge sang, et qui, lorsqu'ils sont épais, deviennent dichroïques en paraissant rouge sang foncé suivant une des diagonales et opaques suivant l'autre.

	Calculé.		Jörgensen.	
2Rh.......	206,00	31,21 pour 100	31,14	31,11 pour 100.
$2SO^3$.......	159,72	24,24 —	»	24,04 —

SULFATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE ACIDE.

$$2\left[(2AzO^2.Rh^2.10AzH^3)(SO^4)^2\right]3SH^2O^4.$$

Préparation. — On dissout 6 grammes d'azotate nitritopurpuréorhodique dans 100 centimètres cubes d'eau chaude, et l'on verse cette dissolution dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (à 17 pour 100); le mélange est additionné de 200 centimètres cubes d'alcool à 95 pour 100, et chauffé au bain-marie afin de redissoudre le précipité primitivement formé. Le sulfate cristallise lentement; après l'avoir lavé à l'alcool, on le redissout dans 100 centimètres cubes d'eau bouillante que l'on additionne ensuite de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de cinq fois son poids d'eau.

Propriétés. — Cristaux blancs et brillants, quelquefois longs de plusieurs centimètres, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

	Calculé.		Jörgensen.	
4Rh..........	412,00	25,53 pour 100	25,68	25,66 pour 100.
$7SO^3$.........	559,02	34,69 —	34,36	34,38 —

OXALATE NITRITOPURPURÉORHODIQUE.

$$[2AzO^2.Rh^2.10AzH^3](C^2O^4)^2.$$

Préparation. — La dissolution saturée et froide de l'azotate nitritopurpuréorhodique est versée dans une dissolution renfermant un excès d'oxalate d'ammoniaque (20 parties du second sel pour 1 partie du premier); le précipité est lavé à l'eau froide et séché à l'air.

Propriétés. — Précipité blanc, cristallin, complètement insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'acide acétique étendu et chaud. Chauffé brusquement à température élevée, il détone violemment.

E. — SELS NITRATOPURPURÉORHODIQUES [1]

$(2AzO^3.Rh^2.10AzH^3)X^4$.

Les formules, la constitution, les propriétés principales de cette classe de sels, sont en tout point analogues à celles des composés chloro, bromo, iodo et nitritopurpuréorhodiques : les six éléments monovalents y sont représentés par six fois le groupement monovalent $[AzO^3]$, résidu de l'acide azotique $AzO^3.H$. Comme dans tous les autres dérivés purpuréorhodiques, deux de ces groupements font partie intégrante du radical nitratopurpuréorhodique $(2AzO^3.Rh^2.10AzH^3)^{IV}$ tétravalent, les quatre autres pouvant être remplacés par des éléments ou des groupements divers.

On les prépare indirectement : soit comme les sels nitritopurpuréorhodiques, en transformant un sel chloropurpuréorhodique en sel roséorhodique, puis celui-ci en sel nitratopurpuréorhodique par l'action de l'acide azotique ; soit en chauffant un sel roséorhodique de façon à lui faire perdre son eau de constitution.

C'est l'azotate nitratopurpuréorhodique qui sert de point de départ pour la préparation de tous les autres sels de la série.

AZOTATE NITRATOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^3.Rh^2.10AzH^3](AzO^3)^4$.

Préparation. — 1° On chauffe à 100° l'azotate roséorhodique jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau de constitution :

$$(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)(AzO^3)^6 = (2AzO^3.Rh^2.10AzH^3)(AzO^3)^4 + 2H^2O.$$

2° On additionne la solution de l'azotate roséorhodique d'un volume d'acide azotique concentré égal au sien, et on chauffe quelque temps au bain-marie ; l'azotate nitratopurpuréorhodique se dépose par refroidissement.

Propriétés. — Il cristallise en petits octaèdres d'un blanc légèrement jaunâtre, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Sa dissolution saturée à froid forme avec le chlorure platinique, le bichromate de potassium, le fluosilicate de potassium, le chlorure de mercure et de sodium, des précipités cristallins plus ou moins colorés et caractéristiques. Il donne avec l'acide chlorhydrique le chlorure nitratopurpuréorhodique, et avec le dithionate de sodium le dithionate nitratopurpuréorhodique.

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXXIV, p. 406.

Mis en dissolution aqueuse et soumis à une ébullition prolongée, il se transforme inversement, par fixation de deux molécules d'eau, en azotate roséorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.
2 Rh............	206,00	27,53 pour 100	27,49 pour 100.

CHLORURE NITRATOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^3.Rh^2.10AzH^3]Cl^4$.

Préparation. — La dissolution de l'azotate nitratopurpuréorhodique, saturée à froid, est versée dans de l'acide chlorhydrique étendu du tiers de son volume d'eau et refroidi avec de la glace : le précipité est lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'alcool, et séché à l'air.

Propriétés. — Petits cristaux octaédriques, d'un blanc jaunâtre, très peu solubles dans l'eau froide.

	Calculé.		Jörgensen.		
2 Rh.......	206,00	32,09 pour 100	32,16	»	pour 100.
12 Az.......	168,00	26,01 —	26,18	»	—
4 Cl	141,48	22,12 —	21,98	22,29	—

DITHIONATE NITRATOPURPURÉORHODIQUE.

$[2AzO^3.Rh^2.10AzH^3](S^2O^6)^2,2H^2O$.

Préparation. — On traite la dissolution saturée à froid de l'azotate ou du chlorure nitratopurpuréorhodique par le dithionate de sodium, les deux sels étant employés en quantités calculées.

Propriétés. — Précipité blanc qui apparaît au microscope comme formé de cristaux soyeux rassemblés en forme d'X, ayant les mêmes angles cristallins que le sel correspondant du cobalt. Il est complètement insoluble dans l'eau froide.

II. — DÉRIVÉS ROSÉORHODIQUES (1)

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O]X^6$.

Les dérivés roséorhodiques ne doivent pas être considérés comme une modification isomérique des sels purpuréorhodiques; ils possèdent en réalité une composition chimique et une constitution bien différentes. Dans les sels purpuréorhodiques, sur six atomes ou groupements monovalents quatre seulement peuvent être déplacés facilement à froid et remplacés par quatre éléments monovalents, ou deux éléments bivalents, etc. ; les deux autres, soudés intimement au reste du radical tétravalent $(M^2.Rh^2.10AzH^3)^{IV}$, ne peuvent en être chassés que par suite de la destruction ou de la transformation de ce radical. Au contraire, dans les dérivés roséorhodiques, les six atomes de chlore, de brome, d'iode, peuvent être chassés facilement pour faire place à six éléments monovalents, ou à trois éléments divalents, etc... De plus, les sels roséorhodiques renferment deux molécules d'eau qui sont de l'eau de constitution, et non point de l'eau de cristallisation; on ne peut en effet chasser cette eau sans que le sel roséorhodique se transforme en sel purpuréorhodique:

$$\underbrace{(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)Cl^6}_{\text{Chlorure roséorhod.que.}} - 2H^2O = \underbrace{(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4}_{\text{Chlorure chloropurpuréorhodique.}}$$

Il semble aussi que l'on pourrait dédoubler leur formule et les considérer comme des sels de rhodium ammoniacaux; mais, d'une part, l'impossibilité d'en chasser l'ammoniaque par la potasse ou la soude à froid; d'autre part, leur mode de formation aux dépens des sels purpuréorhodiques, et leur transformation inverse en ces mêmes sels purpuréorhodiques, effectuée sous des influences diverses, obligent à leur conserver le type de formule de ces derniers. Nous donnerons donc à ces deux series de sels les formules respectives :

$$\underbrace{[Cl^2.Rh^2.10AzH^3]Cl^4}_{\text{Chlorure chloropurpuréorhodique.}} \qquad \underbrace{[Rh^2.10AzH^3.2H^2O]Cl^6}_{\text{Chlorure roséorhodique.}}$$

Le chlorure, l'azotate, le sulfate roséorhodiques devront alors être considérés comme le chlorure, l'azotate, le sulfate du radical roséorhodique hexavalent $(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)^{VI}$; quant à l'hydrate roséorhodique connu seulement à l'état de dissolution, il s'écrira $[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](OH)^6$.

Les sels roséorhodiques prennent naissance : 1° lorsqu'on fait bouillir le

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXXIV, p. 394.

sel purpuréorhodique correspondant avec de la soude ou avec de l'ammoniaque concentrées : c'est avec la soude seulement que la transformation est complète; 2° lorsqu'on traite les combinaisons purpuréorhodiques halogénées par l'oxyde d'argent humide : il se forme ainsi un hydrate chloro, bromo ou iodopurpuréorhodique dont la stabilité est variable; le dernier est si instable, qu'il se change rapidement, même à froid, en un mélange d'iodure roséorhodique et d'hydrate roséorhodique; l'hydrate bromopurpuréorhodique au contraire est plus stable, et ne se transforme que sous l'influence de la chaleur en bromure roséorhodique et hydrate roséorhodique; quant à l'hydrate chloropurpuréorhodique, il est stable et ne se transforme en chlorure roséorhodique et hydrate roséorhodique que par une ébullition prolongée.

Inversement, les sels roséorhodiques chauffés à une température de 100°, ou soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau (en l'absence d'un excès d'ammoniaque), se transforment en sels purpuréorhodiques correspondants.

Dans les sels roséorhodiques, les six atomes de chlore, de brome, d'iode, pouvant être chassés facilement et remplacés par d'autres éléments, on a tiré parti de cette propriété, dans un grand nombre de cas, pour passer d'une combinaison à une autre : comme par exemple du chlorure chloropurpuréorhodique au chlorure roséorhodique, et de celui-ci d'abord à l'iodure roséorhodique, puis enfin à l'iodure iodopurpuréorhodique, en utilisant successivement deux transformations inverses; cette propriété est encore utilisée pour la préparation d'autres composés appartenant au type purpuréorhodique : les sels nitritopurpuréorhodiques et les sels nitratopurpuréorhodiques.

Les sels roséorhodiques se différencient des sels purpuréorhodiques par les caractères suivants :

	Sels purpuréorhodiques.	Sels roséorhodiques.
Ferricyanure de potassium en solution faiblement acide.	Pas de précipité.	Précipité cristallin rouge brun de ferricyanure roséorhodique.
Pyrophosphate de sodium en solution neutre.	Pas de précipité.	Précipité blanc soluble dans un excès de réactif, mais qui s'en sépare à la longue par suite de la formation d'un pyrophosphate sodico-roséorhodique.
Chlorure platinique.	Précipité jaune cristallin de chloroplatinate chloropurpuréorhodique.	Pas de précipité.
Sulfate de magnésium.	Pas de précipité.	Précipité jaune de sulfate roséorhodique.
Acide chlorhydrique.	Précipité de chlorure chloropurpuréorhodique.	Pas de précipité.

La préférence, comme sensibilité, doit être attribuée au ferricyanure de potassium, qui décèle immédiatement la présence d'un sel roséorhodique dans une dissolution au 1/400e, et au bout de douze à seize heures dans une dissolution au 1/6500e.

Sous l'influence de la chaleur et de l'ammoniaque, et cela dans des conditions spéciales, les dérivés roséorhodiques se changent en dérivés lutéorhodiques. Jörgensen représente la constitution des dérivés roséorhodiques du chlorure par exemple, par le schéma suivant :

$$(Rh^2)^{vi}\left\{\begin{array}{l} H^2O.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^2O.Cl. \end{array}\right.$$

CHLORURE ROSÉORHODIQUE.

$(Rh^2.10\,AzH^3.2\,H^2O)Cl^6$.

Préparation. — On le prépare en chauffant pendant longtemps le chlorure chloropurpuréorhodique avec de l'ammoniaque en grand excès. On le fait cristalliser par évaporation à froid dans une atmosphère de gaz ammoniac sec, au-dessus d'un mélange de chaux vive et de sel ammoniac. Si on le faisait cristalliser par évaporation à chaud, il se déposerait du sein de la dissolution ammoniacale, d'abord du chlorure roséorhodique, puis, à mesure que l'ammoniaque disparaîtrait, du chlorure chloropurpuréorhodique. On enlève l'excès de sel ammoniac par des lavages à l'eau froide. On peut aussi l'obtenir en saturant à froid, par une quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique, la dissolution de l'hydrate roséorhodique et en évaporant à froid.

Propriétés. — Précipité cristallin, blanc jaunâtre, assez soluble dans l'eau. Il se transforme à 100°, même étant en dissolution dans l'eau, en chlorure chloropurpuréorhodique ; un excès d'acide chlorhydrique produit à la longue cette transformation, même à froid.

BROMURE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10\,AzH^3.2\,H^2O]Br^6$.

Préparation. — On le prépare, comme l'azotate, en remplaçant l'acide azotique par l'acide bromhydrique.

Propriétés. — Précipité cristallin, blanc jaunâtre, assez soluble dans l'eau froide, constitué par des octaèdres ou par des prismes hexagonaux. Il perd

à 100° son eau de constitution et se transforme en bromure bromopurpuréorhodique.

Il donne avec les divers réactifs des sels roséorhodiques des précipités cristallins caractéristiques, et notamment avec le chlorure d'or des rhomboèdres et des prismes à six pans non dichroïques. Traité par un mélange de bromure d'or et de sulfate de magnésium, il donne un précipité cristallin teinté en noir et fortement dichroïque : ces cristaux, suivant une des diagonales de la base, sont bleu violet foncé, et suivant l'autre diagonale jaune clair; leur apparence cristalline est analogue à celle du chloroplatinate chloropurpuréocobaltique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh.............	206,00	23,09 pour 100	23,21 pour 100.
$2H^2O$............	35,92	4,04 —	3,98 —

CHLOROPLATINONITRATE ROSÉORHODIQUE.

$Rh^2.10AzH^3.2H^2O](AzO^3)^2(PtCl^6)^2 + 2H^2O$.

Préparation. — On précipite la dissolution du nitrate roséorhodique par le chlorure platinique; après avoir lavé le précipité à l'eau, puis à l'alcool, on le sèche à l'air.

Propriétés. — Prismes jaune orangé, non efflorescents, insolubles dans l'eau. Il perd à 100° successivement son eau de cristallisation, puis son eau de constitution, et se transforme en chloroplatinate nitratopurpuréorhodique ; les lavages à l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau enlèvent à ce sel le chlorure de platine et donnent le chlorure nitratopurpuréorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh + 2Pt........	595,00	42,94 pour 100	43,01 pour 100.
$2H^2O$............	35,92	2,59 —	2,48 —
$2H^2O$ (de crist.)....	35,92	2,59 —	2,52 —

HYDRATE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](OH)^6$.

Cet hydrate n'est connu qu'en dissolution.

On traite une combinaison purpuréorhodique halogénée par l'oxyde d'argent humide; on opère à froid avec l'iodure, ou à chaud (à 100°) avec le bromure et avec le chlorure (*Voir* p. 338). Il se forme, dans ces conditions, de l'hydrate roséorhodique mélangé de traces d'iodure, de bromure ou de chlorure roséorhodique; un second traitement à l'oxyde d'argent humide élimine le reste de l'élément halogéné, et la dissolution renferme l'hydrate roséorhodique.

Ce composé jouit des propriétés générales des bases fixes dissoutes dans l'eau. Saturé exactement par les acides, il donne les sels correspondants, à condition d'opérer à froid; si l'on opère à chaud, ou si l'on emploie un grand excès d'acide, c'est un sel purpuréorhodique qui se forme.

Il est le point de départ de la préparation d'un grand nombre de composés roséorhodiques ou lutéorhodiques, et un terme intermédiaire très employé pour passer d'un type de combinaison purpuréorhodique à un autre type de forme également purpuréorhodique.

C'est lui que Claus appelait l'oxyde de rhodium ammoniacal; on a vu plus haut pourquoi et comment il a méconnu la modification purpuréorhodique. Les sels de rhodium ammoniacaux de Claus étaient des sels roséorhodiques.

SULFATE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](SO^4)^3,3H^2O$.

Préparation. — On sature l'hydrate roséorhodique par de l'acide sulfurique étendu; la dissolution est additionnée d'alcool, et le sel se précipite peu à peu; on le lave à l'alcool, on le sèche à l'air et on le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Propriétés. — Il cristallise en prismes quadratiques terminés par une pyramide quadratique et isomorphes avec le sulfate roséocobaltique: les gros cristaux sont légèrement teintés en jaune verdâtre, les petits sont presque blancs. Il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude. Contrairement aux autres sels roséorhodiques, il ne subit pas, lorsqu'on le chauffe, la transformation inverse en sel purpuréorhodique; mais, ressemblant sur ce point aux sels roséocobaltiques, il se transforme partiellement en sel lutéorhodique, accompagné d'une petite quantité de sel purpuréorhodique. Il n'abandonne à 100° que quatre molécules et demie d'eau.

Sa dissolution aqueuse, saturée à froid, donne les réactions de l'azotate et du bromure roséorhodiques. Elle donne notamment: avec l'iodure de potassium un précipité cristallin blanc jaunâtre d'iodosulfate roséorhodique $(Rh^2.10AzH^3.2H^2O]I^2.(SO^4)^2$, formé d'octaèdres microscopiques peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'ammoniaque; avec le chlorure d'or un chloroaurosulfate roséorhodique, et avec le chlorure platinique un chloroplatinosulfate roséorhodique.

CHLOROPLATINOSULFATE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](SO^4)^2(PtCl^6)$.

Préparation. — On dissout: d'une part dans 300 centimètres cubes d'eau froide 2 grammes de sulfate roséorhodique, d'autre part dans 100 centimètres cubes d'eau froide 2 grammes de chlorure platinique; on verse la deuxième

dissolution dans la première; on lave le précipité à l'eau, ensuite à l'alcool et on le sèche à l'air.

Propriétés. — Précipité jaune chamois, d'aspect soyeux, constitué par de petits prismes à six pans, isomorphes avec les sels de cobalt et les sels de chrome correspondants.

AZOTATE ROSÉORHODIQUE NEUTRE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](AzO^3)^6$.

Préparation. — On sature exactement, par l'acide azotique étendu de deux à trois fois son volume d'eau, une dissolution concentrée d'hydrate roséorhodique; on lave le précipité à l'acide azotique étendu, puis à l'alcool, et on le sèche à l'air.

Propriétés. — Précipité blanc jaunâtre, cristallin et soyeux, formé de prismes quadratiques. Il est assez soluble dans l'eau; il n'est pas efflorescent. Il abandonne à 100° son eau de constitution et se transforme en azotate nitratopurpuréorhodique.

L'acide chlorhydrique concentré, l'acide bromhydrique étendu, l'iodure de potassium en solution saturée, le transforment respectivement en chlorure, bromure, iodure roséorhodiques. L'acide sulfurique, le chlorure platinique, le pyrophosphate de sodium donnent avec lui des dérivés définis.

AZOTATE ROSÉORHODIQUE ACIDE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](AzO^3)^6,2AzO^3H$.

Lorsqu'on additionne la dissolution d'azotate roséorhodique d'un grand excès d'acide azotique, le sel qui se précipite est un roséonitrate acide. On l'essore à la trompe, on le lave à l'acide azotique concentré, puis on le lave à l'alcool absolu et enfin on le sèche en l'exposant pendant vingt-quatre heures à un courant d'air sec.

Cristaux incolores que l'eau et l'alcool faible décomposent (Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XLIV, p. 66).

ORTHOPHOSPHATE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10AzH^3.2H^2O](PHO^4)^3, 4H^2O$.

Préparation. — On neutralise une dissolution concentrée d'hydrate roséorhodique par de l'acide phosphorique à 10 pour 100 : le sel formé se dépose peu à peu.

Propriétés. — Précipité cristallin, jaune clair, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Il n'est pas efflorescent; il n'abandonne à 100° que cinq molécules d'eau sur les six qu'il renferme en totalité.

	Calculé.		Jörgensen.
2 Rh.	206,00	26,68 pour 100	27,04 pour 100.
$\frac{3}{2}P^2O^5$	212,58	27,59 —	27,78 —
$5 H^2O$	89,80	11,66 —	11,58 —

PYROPHOSPHATE SODICO-ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10 AzH^3.2 H^2O](P^2NaO^7)^2,23 H^2O$.

Préparation. — Une dissolution peu concentrée d'hydrate roséorhodique est neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis additionnée de pyrophosphate de sodium, jusqu'à ce que le précipité primitivement formé se redissolve. Par le repos, le sel double cristallise. On le lave à l'eau froide et on le sèche à l'air.

Propriétés. — Précipité blanc, cristallin, formé de cristaux brillants, groupés en étoiles à six branches. Il est très peu soluble dans l'eau froide; il ne s'effleurit pas à l'air.

	Calculé.		Jörgensen.		
2 Rh.....	206,00	16,82 pour 100	16,94	»	pour 100.
$2 P^2O^5$...	283,44	23,28 —	23,07	»	—
Na^2O...	61,96	5,08 —	5,47	»	—
$23 H^2O$....	413,08	33,94 —	33,71	33,28	—

COBALTICYANURE ROSÉORHODIQUE.

$[Rh^2.10 AzH^3.2 H^2O](Co^2Cy^{12})$.

Préparation. — On transforme en hydrate roséorhodique 2 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique; on étend la dissolution refroidie au volume de 150 centimètres cubes, on la neutralise exactement par de l'acide sulfurique, et on y ajoute 3 grammes de cobalticyanure de potassium dissous dans 100 centimètres cubes d'eau. Le sel double cristallise peu à peu; on le lave à l'eau froide et on le sèche à l'air.

Propriétés. — Petits cristaux jaune clair, à peine solubles dans l'eau froide.

	Calculé.		Jörgensen.		
2 Rh + 2 Co...	323,20	38,48 pour 100	38,40	»	pour 100.
$2 H^2O$........	35,92	4,28 —	4,39	4,41	—

III. — DÉRIVÉS LUTÉORHODIQUES (1).

$(Rh^2.12AzH^3)X^6$.

Les dérivés lutéorhodiques prennent naissance aux dépens des sels roséorhodiques sous l'influence de la chaleur, dans des conditions spéciales : soit par exemple lorsqu'on chauffe à 110° pendant une semaine le pyrophosphate sodico-roséorhodique, soit lorsqu'on chauffe à 100° en vase clos avec un grand excès d'ammoniaque concentrée le chlorure chloropurpuréorhodique. Le pyrophosphate sodico-lutéorhodique et le chlorure lutéorhodique ainsi formés servent de point de départ pour la préparation des autres sels, préparation que l'on effectue par une ou plusieurs doubles décompositions successives.

Les dérivés lutéorhodiques sont incolores et solubles dans l'eau comme les sels roséorhodiques; les réactions qui les différencient sont les suivantes :

1° Les roséosels, sous l'influence de la chaleur, se transforment aisément en purpuréosels; les lutéosels ne subissent pas de transformation semblable, et cette différence est de beaucoup la plus importante.

2° Les lutéosels, en présence d'un excès d'ammoniaque et de phosphate de sodium, donnent un précipité blanc de phosphate sodico-lutéorhodique, ce qui n'a pas lieu pour les roséosels.

La réaction la plus sensible des lutéosels est fournie par le pyrophosphate de sodium; celui-ci, dans les dissolutions neutres des sels lutéorhodiques diluées même à 1/5000, fournit un précipité blanc cristallin de pyrophosphate sodico-lutéorhodique.

Les dérivés lutéorhodiques $(Rh^2.12AzH^3)X^6$ possèdent une constitution analogue à celle des sels roséorhodiques $(Rh^2.10AzH^3.2H^2O)X^6$; $12(AzH^3)$ y jouant le rôle de $(10AzH^3.2H^2O)$. Si l'on se reporte au schéma qui a été donné plus haut pour les dérivés roséorhodiques, on pourra représenter les dérivés lutéorhodiques par celui-ci :

$$(Rh^2)^{VI}\left\{\begin{array}{l} H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.H^3Az.Cl. \\ H^3Az.Cl. \end{array}\right.$$

En d'autres termes, le groupe $[H^3Az]$ possède dans les sels lutéorhodiques la même fonction que le groupe $[H^2O]$ dans les sels roséorhodiques.

Dans les dérivés lutéorhodiques, les six atomes ou groupements monovalents peuvent se prêter aux doubles décompositions ou être remplacés proportionnellement à leur valence. Aucun d'entre eux ne fait partie intégrante du

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XLIV, p. 48-62; p. 63-67.

radical lutéorhodique $(Rh^2.12AzH^3)^{VI}$; celui-ci est hexavalent comme le radical roséorhodique.

Les dérivés lutéorhodiques sont les analogues des dérivés lutéochromiques et des dérivés lutéocobaltiques ; comme eux, ils dérivent d'un sesquichlorure Rh^2Cl^6, et par conséquent du type $(Rh^2.12[M])X^6$; nous avons donc conservé à ces dérivés le même type de formule, et à leur radical la même valence, bien que Jörgensen ait cru devoir dédoubler la formule des sels lutéorhodiques et l'écrire $(Rh.6AzH^3)X^3$.

CHLORURE LUTÉORHODIQUE.

$(Rh^2.12AzH^3)Cl^6$.

Préparation. — On chauffe en vase clos, à 100°-102°, pendant quatre jours, 4 à 5 grammes de chlorure chloropurpuréorhodique avec 80 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. Le sel qui se forme, suivant la façon dont on l'isole de sa dissolution, peut être obtenu anhydre ou hydraté.

1° En ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique à cette dissolution refroidie, comme à toute autre dissolution concentrée du chlorure, il se précipite des cristaux qui sont anhydres :

$(Rh^2.12AzH^3)Cl^6$.

2° Par le refroidissement, ou par l'évaporation de la dissolution lentement effectuée à froid, on obtient des cristaux qui renferment deux molécules d'eau de cristallisation :

$(Rh^2.12AzH^3)Cl^6, 2H^2O$.

Propriétés. — Le sel anhydre se présente sous forme de lamelles rhombiques ($mm = 122°$) ayant un éclat adamantin ; celles-ci ressemblent quelquefois à des prismes, mais le plus souvent ce sont des hexagones réguliers. Le sel hydraté est en grands cristaux prismatiques incolores, très efflorescents. Le premier correspond au chlorure lutéocobaltique, le second au chlorure lutéochromique.

Tous deux sont assez solubles dans l'eau : 100 parties d'eau à + 8° dissolvent 12,5 parties du premier et 14,5 parties du second ; ils sont insolubles dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

Le chlorure lutéorhodique chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré se transforme en chlorure chloropurpuréorhodique.

	Calculé.		Jörgensen.	
			Sel anhydre.	Sel hydraté.
2Rh	206,00	33,10	33,12	»
12Az......	168,00	26,97	»	»
36H.......	36,00	5,77	»	27,06
6Cl......	212,22	34,16	»	34,10
$(Rh^2.12AzH^3)Cl^6$..	622,22	100,00	»	»
$2H^2O$	35,92	5,46	»	5,71

Le chlorure lutéorhodique donne avec le chlorure d'or, le chlorure mercurique, le chloroplatinite de potassium, l'acide hydrofluosilicique, le bichromate de potassium, le periodure de potassium, des précipités caractéristiques (*Voir le mémoire original*). Les plus intéressants sont ceux qu'il forme avec le chloroplatinate de sodium, qui sont :

1° **Chloroplatinate** : $(Rh^2.12AzH^3)Cl^6.3PtCl^4,6H^2O$. Dans les dissolutions très étendues de chlorure lutéorhodique, le chloroplatinate de sodium fournit un précipité constitué par des lamelles nacrées, carrées ou octogonales ; celles-ci, au contact de l'eau mère, se transforment bientôt dans un sel cristallisé en très petites lamelles orangées qui sont des prismes hexagonaux.

2° **Chloroplatinate** : $(Rh^2.12AzH^3)Cl^6.2PtCl^4,H^2O$. On fait recristalliser le sel précédent dans l'eau chaude. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles longues de plusieurs centimètres qu'on lave à l'alcool. L'eau le décompose. Il est isomorphe avec le sel cobaltique et avec le sel chromique correspondants.

BROMURE LUTÉORHODIQUE

$(Rh^2.12AzH^3)Br^6$.

Préparation. — On précipite par l'acide bromhydrique moyennement concentré la solution du nitrate ou du chlorure lutéorhodique. On obtient un précipité blanc, brillant, qu'on lave d'abord à l'acide bromhydrique étendu, puis à l'alcool.

Propriétés. — Minces lamelles rhombiques de 122°, ayant le plus souvent l'aspect hexagonal. Il est moins soluble dans l'eau que le chlorure ; il est inaltérable à 100°. Il offre en général les mêmes réactions que le chlorure ; il donne des précipités par le bromure d'or et par le bromure platinique.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh........	206,00	23,15 pour 100	23,09 pour 100.

HYDRATE LUTÉORHODIQUE.

$(Rh^2.12AzH^3)(OH)^6$.

Cet hydrate n'a pas été isolé de sa dissolution. Lorsqu'on traite le chlorure par l'eau et l'oxyde d'argent récemment précipité, la dissolution devient très alcaline, et, saturée par l'acide sulfurique, elle donne le sulfate lutéorhodique.

SULFATE LUTÉORHODIQUE.

$(Rh^2.12AzH^3)(SO^4)^3,5H^2O$.

Préparation. — On traite par l'acide sulfurique employé en très léger excès la dissolution de l'hydrate, on concentre au bain-marie, puis on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble persistant. On chauffe alors de façon à redissoudre le précipité et on laisse refroidir lentement; au bout de vingt-quatre heures le sel a presque complètement cristallisé; on lave les cristaux à l'alcool faible et on les sèche à l'air.

Propriétés. — Aiguilles incolores possédant l'éclat adamantin, longues de plusieurs centimètres. Il est peu soluble dans l'eau (2,32 pour 100 à + 20°); chauffé à 110°, il perd quatre molécules d'eau sur cinq. Les réactions générales sont celles du nitrate (pour quelques réactions particulières, *Voir* Jörgensen, *loc. cit.*).

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh........	206,00	26,14 pour 100	26,19 pour 100.
$4H^2O$.......	71,84	9,16 —	9,11 —

AZOTATE LUTÉORHODIQUE NEUTRE.

$(Rh^2.12AzH^3)(AzO^3)^6$.

Préparation. — Elle s'effectue en trois temps :

1° On chauffe à 110° pendant une semaine du pyrophosphate sodico-roséorhodique; la masse refroidie est épuisée par l'eau qui dissout le sel roséorhodique non transformé, ainsi que les produits de sa destruction, et laisse un résidu blanc, insoluble, de pyrophosphate sodico-lutéorhodique; celui-ci est dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et la dissolution est additionnée d'acide azotique étendu de son volume d'eau. Il se forme ainsi un précipité qui est un mélange d'azotate roséorhodique et d'azotate lutéorhodique.

2° On chauffe ce mélange à 100° pendant vingt-quatre heures : l'azotate lutéorhodique reste inaltéré, tandis que l'azotate roséorhodique se transforme en azotate nitratopurpuréorhodique moins soluble que l'azotate lutéorhodique : on épuise donc la masse par l'eau froide, et, au moyen du pyrophospate de sodium qui ne réagit pas sur le sel nitratopurpuréorhodique, on précipite des eaux de lavage du pyrophosphate sodico-lutéorhodique.

3° Celui-ci est redissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique étendu, puis décomposé par l'acide azotique étendu. L'azotate lutéorhodique qui se précipite est un sel acide; il est lavé à l'acide azotique faible, puis à l'alcool faible; ces lavages ont pour but d'enlever l'excès d'acide à l'azotate acide et de le transformer en azotate neutre.

Propriétés. — Poudre blanche, cristalline, formée de petites lamelles carrées. On l'obtient par le refroidissement de sa dissolution bouillante sous forme de cristaux pyramidaux assez volumineux, et, en présence d'acide azotique concentré, sous forme de fines aiguilles groupées sous des angles de 60° et de 120°. Il est peu soluble dans l'eau (2 pour 100 environ à froid), insoluble dans l'eau chargée d'acide azotique. Il est inaltérable jusqu'à la température de 100°. Les acides chlorhydrique ou bromhydrique concentrés transforment le sel dissous en chlorure ou en bromure lutéorhodiques. L'iodure et le periodure de potassium, l'acide hydrofluosilicique, les chlorures platineux et platinique, le chromate neutre et le chromate acide de potassium, le chlorure d'or, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, le permanganate de potassium, donnent dans sa dissolution des précipités cristallins caractéristiques (*Voir* Jörgensen, *loc. cit.*). Le pyrophosphate de sodium y forme un précipité blanc de pyrophosphate sodico-lutéorhodique, le phosphate de sodium en présence d'un excès d'ammoniaque un précipité blanc de phosphate lutéorhodique ; cette dernière réaction est très sensible : elle est distinctive des sels lutéorhodiques, et se manifeste dans les dissolutions neutres, diluées même à 1/5000.

AZOTATE LUTÉORHODIQUE ACIDE.

$(Rh^2.12AzH^3)(AzO^3)^6,2AzO^3H$.

Préparation. — On dissout 1 gramme d'azotate lutéorhodique dans 100 centimètres cubes d'eau et on ajoute en une fois 400 centimètres cubes d'acide azotique concentré ; le sel cristallise à la longue, on l'essore à la trompe et on le lave à l'acide azotique concentré, puis à l'alcool absolu, on essore de nouveau, et on sèche pendant vingt-quatre heures dans un courant d'air sec.

Propriétés. — Longues aiguilles incolores, le plus souvent groupées sous des angles de 120° et de 60°. Le sel est décomposé par l'eau et par l'alcool faible.

PHOSPHATE LUTÉORHODIQUE.

$(Rh^2.12AzH^3)(PO^4)^2,8H^2O$.

Préparation. — On verse dans une dissolution d'un sel lutéorhodique du phosphate de sodium, puis de l'ammoniaque en excès ; le précipité, laissé en contact avec l'eau mère, devient cristallin ; on le lave à l'eau froide.

Propriétés. — Longues aiguilles très brillantes, terminées par des pointements de 90°, ou quelquefois de 93°. Il est très efflorescent.

PYROPHOSPHATE SODICO-LUTÉORHODIQUE.

$(Rh^2.12AzH^3)Na^2(P^2O^7)^2,23H^2O$.

Préparation. — On verse du pyrophosphate de sodium dans la dissolution neutre d'un sel lutéorhodique.

Propriétés. — Précipité blanc, cristallin, très brillant, constitué par des prismes hexagonaux, ou par des tables rhombiques de 120°. Il est presque insoluble dans l'eau, complètement insoluble dans l'eau ammoniacale. Il perd à la température ordinaire, dans le vide sec, vingt molécules d'eau, et une autre molécule à 100°.

IV. — DÉRIVÉS DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIQUES (1).

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)]X^2$.

La pyridine se comporte vis-à-vis du sesquichlorure de rhodium comme le fait l'ammoniaque, en donnant un chlorure comparable au chlorure chloropurpuréorhodique. Ce corps, qui a pour formule brute $(Rh^2[C^5H^5Az]^8Cl^6)$, peut être considéré comme un chlorure dont la constitution serait représentée par la formule développée $[Cl^4.Rh^2.(C^5H^5Az)^8]Cl^2$, c'est-à-dire comme le chlorure saturé d'un radical divalent non isolé, le dichlorotétrapyridinerhodium $[Cl^4.Rh^2(C^5H^6Az)^8]''$.

En effet, sur les six atomes de chlore que renferme ce chlorure, deux seulement peuvent être précipités à froid par le nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent, ou chassés par les acides azotique, bromhydrique, sulfurique, sous forme d'acide chlorhydrique. De plus, lorsqu'on traite sa dissolution par l'oxyde d'argent humide, il se forme un précipité de chlorure d'argent, et le liquide renferme en dissolution un corps chloré qui possède une réaction alcaline, absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons, et précipite l'oxyde de magnésium de ses sels ; ce liquide, saturé par les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique, reproduit des sels qui représentent le chlorure, le bromure, l'azotate, le sulfate primitifs. Les quatre autres atomes de chlore forment donc partie intégrante de la molécule complexe $[Cl^4.Rh^2.(C^5H^5Az)^8]''$, et, par conséquent, celle-ci peut être considérée comme un radical qui, par son union avec les divers éléments, donne un chlorure, un hydrate, des sels, comparables de tout point comme constitution aux composés purpuréorhodiques, avec cette différence que quatre atomes de chlore au lieu de deux, et huit molécules de pyridine au lieu de dix molécules d'ammoniaque font partie du radical.

Les dérivés formés par la pyridine et le sesquichlorure de rhodium n'existent que sous la forme purpuréorhodique, ou du moins l'on ne connaît jusqu'à

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 478.

présent que des sels chloropurpuréopyridinerhodiques. Les agents qui transforment les sels purpuréorhodiques en sels roséorhodiques n'exercent aucune action sur eux.

CHLORURE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)]Cl^2$.

Préparation. — 1° On chauffe la dissolution du sesquichlorure de rhodium pendant deux heures environ au bain-marie avec un grand excès de pyridine ; on emploie vingt molécules de pyridine pour deux atomes de rhodium. Le précipité primitivement formé se redissout à la longue, et la liqueur donne par refroidissement une cristallisation abondante ; les eaux mères additionnées d'acide chlorhydrique abandonnent de nouveaux cristaux. Ces cristaux sont lavés à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau froide, enfin sont purifiés par une deuxième cristallisation dans l'eau bouillante, et séchés à la température de 100°.

2° On peut se servir pour cette préparation de l'alliage de zinc et de rhodium en opérant comme pour le chlorure chloropurpuréorhodique.

Propriétés. — Il se présente sous forme de longues aiguilles jaunes, aplaties, qui sont des prismes rhombiques de 64°. Ils ne peuvent fondre sans se décomposer. Ils sont insolubles dans l'éther et dans l'acide chlorhydrique étendu, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La dissolution saturée à froid donne avec les acides azotique, bromhydrique, sulfurique... l'azotate, le bromure, le sulfate... de dichlorotétrapyridinerhodium ; elle donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate, avec l'acide chlorhydrique concentré un chlorhydrate, avec l'iodure de potassium, le ferricyanure de potassium, le chlorure mercurique, le chromate neutre de potassium, le dithionate de sodium, l'acide hydrofluosilicique, des précipités jaunes, cristallisés, qui sont caractéristiques lorsqu'on les examine au microscope.

Dissous dans l'eau et traité par l'oxyde d'argent humide, il donne une dissolution qui se comporte comme l'hydrate de dichlorotétrapyridinerhodium et dont on a vu plus haut les propriétés. Il n'est altéré ni par l'eau, ni par les alcalis à 100°. Toutefois, par une ébullition très prolongée, la potasse ou la soude concentrée le décomposent à la longue et mettent en liberté de la pyridine. Chauffé au bain-marie avec un excès de chlorure d'ammonium, il donne naissance au chlorure chloropurpuréorhodique, et toute la pyridine se volatilise.

	Calculé.		Jörgensen.		
2Rh	206,00	19,64	19,50	19,53	19,57
6Cl	212,22	20,23	»	»	20,22
40C	478,80	45,65	»	»	»
40H	40,00	3,81	»	»	»
8Az	112,00	10,67	»	10,88	»
$[Cl^4.Rh^2(C^5H^5Az)^8]Cl^2$.	1049,02	100,0			

CHLORHYDRATE DU CHLORURE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)]Cl^2,2HCl,4H^2O$.

Préparation. — La dissolution concentrée et chaude du chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium est additionnée de quatre fois son volume d'acide chlorhydrique concentré : il se forme un précipité qui est le chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium primitif. On laisse ce dernier pendant plusieurs semaines en contact avec les eaux mères surnageantes ; il se transforme alors peu à peu en chlorhydrate de chlorure, avec une diminution considérable de volume. On lave les cristaux avec l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on les essore, et enfin on les sèche sous une cloche en présence de fragments de potasse.

Propriétés. — Cristaux jaune foncé, d'aspect soyeux, qui se présentent sous le microscope comme des polyèdres formés de prismes monocliniques ou tricliniques associés. Ce sel se décompose très facilement en présence de l'eau en acide chlorhydrique et en chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium.

	Calculé.		Jörgensen.	
2Rh............	206,00	17,22 pour 100	17,16	17,19 pour 100.
8Cl............	282,96	23,78 —	23,61	» —
$2HCl + 4H^2O$...	144,58	12,12 —	»	12,22 —
6Cl............	212,22	17,85 —	»	17,76 —

(Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXXIX, p. 25.)

CHLOROPLATINATE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)]Cl^2(PtCl^4)$.

Préparation. — On verse la dissolution saturée du chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium dans du chlorure platinique employé en excès : le précipité est lavé d'abord à l'eau froide, ensuite à l'alcool, et enfin séché à 100°.

Propriétés. — Il cristallise en aiguilles microscopiques, jaunes, brillantes, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. L'acide chlorhydrique étendu et froid est sans action sur lui, mais l'acide chlorhydrique concentré et chaud le décompose en formant du chlorure platinique et du chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium. Chauffé doucement, il fond sans décomposition.

	Calculé.		Jörgensen.	
2Rh........	206,00	14,84 pour 100	14,77	14,78 pour 100.
Pt........	194,50	14,05 —	14,26	14,25 —
10Cl........	353,70	25,58 —	»	25,61 —

BROMURE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)]Br^2$.

Préparation. — On verse la dissolution du chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium saturée à froid dans de l'acide bromhydrique concentré. Le précipité cristallin est lavé à l'acide bromhydrique étendu, puis à l'eau froide; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante et on le sèche à 100°.

Propriétés. — Cristaux microscopiques jaunâtres, semblables par leur aspect et leurs propriétés à ceux du chlorure correspondant.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh..............	206,00	18,07	18,17
4Cl...............	141,48	12,45	12,25
2Br...............	159,50	14,04	14,32

SULFATE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)](SO^4)$.

Préparation. — Ce sel prend naissance lorsqu'on verse de l'acide sulfurique étendu dans la dissolution saturée et froide du chlorure de dichlorotétrapyridinerhodium. Pour l'obtenir, on broie 4 grammes de chlorure avec 12 grammes d'acide sulfurique concentré et refroidi; lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on dissout le mélange dans 75 centimètres cubes d'eau chaude : le sel cristallise par refroidissement; on l'essore à la trompe, on le lave avec une petite quantité d'eau glacée et on le sèche sur du papier buvard; on l'obtient difficilement débarrassé de toute trace d'acide sulfurique.

Propriétés. — Il se présente sous forme d'écailles minces, soyeuses, d'un jaune paille, qui sont des prismes rhombiques; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le chlorure.

	Calculé.		Jörgensen.
2Rh...........	206,00	19,15 pour 100	19,11 pour 100.
4Cl............	141,48	13,11 —	12,91 —
SO^3...........	79,86	7,44 —	7,98 —

AZOTATE DE DICHLOROTÉTRAPYRIDINERHODIUM.

$[Cl^4.Rh^2.8(C^5H^5Az)](AzO^3)^2$.

Préparation. — On l'obtient comme le bromure de dichlorotétrapyridine-rhodium en remplaçant l'acide bromhydrique par l'acide azotique étendu de son volume d'eau.

Propriétés. — Précipité cristallin, jaune paille, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'acide azotique étendu. Sous l'influence d'une température élevée, il se décompose brusquement avec déflagration. Ses autres réactions sont analogues à celles du chlorure et du bromure.

	Calculé.		Jorgensen.	
2Rh.......	206,00	18,66 pour 100	18,74	18,73 pour 100.
10Az........	140,00	12,68 —	12,92	»
4Cl........	141,48	12,86 —	12,71	»

MASSE ATOMIQUE DU RHODIUM.

La première détermination destinée à fixer la valeur de la masse atomique du rhodium est due à Berzelius, qui l'effectua en 1814 (1) au moyen d'un échantillon de ce métal préparé par Wollaston; mais ses expériences étaient basées sur une supposition inexacte, et elles n'ont pas abouti, comme il devait arriver, car le procédé de préparation du rhodium employé par Wollaston était fort défectueux. En 1825, Thomson (2), par l'analyse du chlorure double de rhodium et de sodium, fixa la valeur de la masse atomique du rhodium au nombre 110'9; mais ses recherches étaient entachées d'erreur, car il précipitait l'oxyde de rhodium par l'ammoniaque, et pesait le métal sous forme de sesquioxyde desséché; or on sait qu'il se forme dans ces conditions non seulement du sesquioxyde de rhodium, mais encore du chlorure chloropurpuréorhodique.

En 1828, Berzelius (3), peu satisfait de ses expériences préliminaires, en reconnut l'inexactitude et recommença ses premières déterminations. Il les effectua sur une combinaison anhydre et bien cristallisée, le chlorure double de rhodium et de potassium $Rh^2Cl^6.4KCl$. Il réduisait ce chlorure double dans

(1) Berzelius, *Thomson's Ann. of Philos.*, III; Schweigger, *Journ.*, XXII, p. 317.
(2) Thomson, *An attempt etablish the first principles of Chemistry*, London, 1825, I, p. 460.
(3) Berzelius, *K. Vetensk. Akad. Handl.*, 1828, p. 21, 22, 26, 36.

l'hydrogène et, lavant le résidu à l'eau, obtenait d'un côté le rhodium, d'un autre côté le chlorure alcalin : il obtint ainsi les nombres suivants (1) :

104,06	en comparant le poids	de Rh^2	à celui de	$Rh^2Cl^6.4KCl$.
104,08	—	de Rh^2	—	4 KCl.
104,10	—	de Rh^2	—	Cl^6 perdu pendant la réduction.

(Tous ces nombres ont été calculés à nouveau pour : $H = 1$; $O = 15,96$.)

Claus (2), dans ses nombreuses recherches sur les métaux du platine, adopta le nombre 104,40 ($O = 16$), qui pour $O = 15,96$ devient 104,14; mais sans chercher à en vérifier l'exactitude.

Plus tard, Bunsen (3), dans son travail sur le rhodium, ayant éprouvé de nombreuses difficultés pour séparer ce métal d'avec les autres métaux de la mine de platine, conçut des doutes sur l'exactitude du chiffre adopté par Claus, et émit l'opinion que le rhodium employé jusqu'alors devait toujours renfermer des traces d'iridium; mais il ne poussa pas ses investigations plus avant dans cette voie.

En raison de ces incertitudes, on continua, jusqu'à ces dernières années, à prendre comme représentant la valeur la plus approchée de la masse atomique du rhodium, le nombre 104,00.

Depuis cette époque, deux travaux seulement ont été entrepris en vue de résoudre cette question. Le premier est de Jörgensen (4) (1883), le second de K. Seubert et K. Kobbé (5) (1890).

Jörgensen prend pour point de départ le rhodium qu'il retire du chlorure chloropurpuréorhodique en réduisant ce sel dans l'hydrogène à haute température; la préparation du chlorure chloropurpuréorhodique a été longuement détaillée à propos de son histoire chimique. Il a choisi pour effectuer ses déterminations le chlorure chloropurpuréorhodique et le bromure bromopurpuréorhodique. Ces composés sont formés par un procédé qui permet de les séparer assez facilement des autres métaux du platine; leur grande différence de solubilité à chaud ou à froid en rend la purification facile; ils sont de plus très stables; ensuite ils ne renferment qu'un seul élément fixe, le rhodium, de sorte que, lorsqu'on les réduit au rouge dans l'hydrogène, on obtient le poids de ce métal avec certitude; enfin, la masse atomique des autres éléments qui lui sont associés est parfaitement connue, ce qui augmente l'exactitude du procédé. Tandis qu'au contraire, les autres combinaisons du rhodium qui sont cristallisées et bien définies sont toutes des composés doubles; or ceux-ci renferment un alcali fixe qu'il est difficile d'enlever au métal dont le

(1) Berzelius, *Poggend. Ann.*, t. XIII, p. 411.
(2) Claus, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle* (1847); *ibid.*, (1854); *N. Petersb. Akad. Bull.*, t. II, p. 158, etc.
(3) Bunsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLVI, p. 266, 276.
(4) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.* [2], t. XXVII, p. 486 — (1883).
(5) K. Seubert und K. Kobbé, *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CCLX, p. 314 — (1890).

poids sert de criterium, ou de l'eau de cristallisation dont ils ne peuvent être privés avec une exactitude suffisante pour une détermination aussi délicate; quelques-uns se dédoublent par l'eau et par conséquent sont difficiles à purifier, et d'autres ne s'obtiennent que dans des conditions qui rendent incertaine la constance absolue de leur composition.

Jörgensen réduit le sel desséché à 100°, dans un courant d'hydrogène pur et sec au rouge vif, et laisse refroidir le résidu dans l'acide carbonique, afin d'éviter à la fois que le métal qui est très poreux ne s'oxyde quand on le retire de l'appareil, ou que l'hydrogène occlus ne forme au contact de l'air de l'eau qui augmenterait son poids. Il compare ensuite le poids du rhodium à celui du sel primitif; on ne peut en effet songer à le comparer au poids du chlorhydrate d'ammoniaque volatilisé, car (comme on l'a vu à propos du chlorure chloropurpuréorhodique) il y a une perte assez notable de ce sel par suite de la décomposition d'une partie de l'ammoniaque et de la formation d'azote. Tout au plus pourrait-on recueillir et doser le chlore volatilisé sous forme d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium; cette sorte de vérification a été faite par Jörgensen, non pas sur le chlore du chlorure chloropurpuréorhodique, mais sur le brome du bromure bromopurpuréorhodique.

Voici les résultats d'un grand nombre d'analyses :

A. — *Analyse du chlorure chloropurpuréorhodique :*

			Valeur de la masse atomique. Rapport de Rh^2 à $(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$.	
			H = 1,0023 O = 16,0000	H = 1,00 O = 15,96
Poids de Rh	Minimum = 34,95	pour 100	102,92	102,66
	Maximum = 35,00	—	103,14	102,88
	Moyenne = 34,97	—	103,03	102,77

B. — *Analyse du bromure bromopurpuréorhodique (serrant de contrôle) :*

		Valeur de la masse atomique.	
		H = 1,0023 O = 16,0000	H = 1,00 O = 15,96
Rapport	de Rh^2 à $(Br^2.Rh^2.10AzH^3)Br^4$ =	103,01	102,75
—	de Rh^2 à Br^6 .... =	103,05	102,79
—	de Br^6 à $(Br^2.Rh^2.10AzH^3)Br^4$ =	103,18	102,92
	Moyenne.......... =	103,08	102,82

En résumé, il prend la moyenne des nombres A et B, soit :

	O = 16	O = 15,96
A	103,03	102,77
B	103,08	102,82
Moyenne............	103,05	102,79

Toutefois c'est au nombre 103,03 qu'il accorde le plus de confiance, et il adopte provisoirement le nombre entier 103,00 (O = 16,00) qui figure dans tous ses mémoires, sauf à revenir plus tard sur ses expériences préliminaires.

Ce nombre calculé pour H = 1,00 et pour O = 15,96 devient 102,74 (1).

K. Seubert et K. Kobbé purifient le rhodium par la méthode de Wöhler; puis, avec les précautions indiquées par Jörgensen, ils préparent le chlorure chloropurpuréorhodique dont le métal leur sert de point de départ. Dans le but de contrôler le nombre donné par Jörgensen, nombre obtenu par l'analyse d'une seule combinaison, ils ont entrepris un travail d'ensemble sur ce sujet et ils ont examiné successivement :

(*a*). Les chlorures doubles de rhodium et de potassium. Il en existe deux : l'un $Rh^2Cl^6.4KCl$, l'autre $Rh^2Cl^6.6KCl,3H^2O$; ce dernier se dédouble quand on le fait recristalliser au sein de l'eau, il est donc difficile à obtenir pur; la dessiccation complète de ces deux sels s'effectue difficilement; enfin ils peuvent cristalliser tous deux ensemble, suivant les circonstances, d'une seule et même dissolution; leur séparation est donc difficile;

(*b*). Le sulfite double de rhodium et de sodium : $(RhSO^3)^4.(Na^2SO^3)^6.(H^2O)^9$;

(*c*). Le sulfate double de rhodium et de sodium : $Rh^2(SO^4)^3.Na^2SO^4$.

Mais comme la composition de ces sels n'est jamais assez rigoureusement constante, et qu'ils présentent de grandes difficultés d'analyse, ils ont renoncé à leur emploi.

(*d*). Ils ont finalement adopté, comme l'avait fait Jörgensen, le chlorure chloropurpuréorhodique, qu'ils purifient et analysent dans des conditions identiques.

Voici leurs résultats provenant de dix analyses, avec les rapports obtenus en comparant Rh^2 au sel primitif $(Cl^2.Rh^2.10AzH^3)Cl^4$:

			Valeur de la masse atomique. H = 1,00; O = 15,96.
Poids du rhodium	Minimum = 34,92	pour 100	102,60
	Maximum = 34,97	—	102,81
	Moyenne = 34,95	—	102,70

En faisant toutes les corrections relatives à la pesée dans le vide et à la température de 0°, ils arrivent au nombre 102,65, qui n'offre avec 102,70 qu'une différence moindre que les erreurs d'expérience.

En comparant, pour contrôle, le poids du chlore à celui du sel primitif, ils obtiennent en moyenne le nombre 102,86.

Ils adoptent finalement le nombre 102,70.

En résumé, toutes ces moyennes : 102,75, 102,79 (Jörgensen), 102,71 (Seubert et Kobbé), donnent une moyenne générale de 102,75.

Lothar Meyer et K. Seubert adoptent dans leur traité général le nombre 102,70 (H = 1,00; O = 15,96).

(1) Jörgensen, *Journ. für prackt. Chem.*, t. XLIV, p. 52.

En prenant les chiffres calculés d'après les analyses antérieures :

Ostwald donne le nombre 103,10 ($H = 1,0023$; $O = 16,00$).
F.-W. Clarke — 103,24 ($H = 1,0000$; $O = 15,96$).

Un travail d'ensemble et de contrôle, entrepris à l'aide des autres combinaisons du rhodium, serait nécessaire pour fixer d'une façon définitive la valeur de la masse atomique de cet élément.

Le nombre adopté dans cet ouvrage pour exprimer, en fonction de $H = 1,00$, la valeur de la masse atomique du Rhodium est le nombre moyen :

$$\mathbf{Rh = 103,00,}$$

et nous avons employé, pour les masses atomiques des autres éléments, les nombres les plus récemment calculés par Meyer et Seubert, en fonction de $H = 1,00$ et $O = 15,96$.

Valence du rhodium :

L'existence d'un protoxyde de rhodium est trop peu certaine pour que l'on puisse en conclure que le rhodium soit susceptible de fonctionner comme élément divalent.

La tétravalence du rhodium ne se manifeste que dans le bioxyde RhO^2.

Bioxyde de rhodium... $RhO^2 = [O{=}Rh{=}O]$.

Le plus grand nombre des combinaisons du rhodium dérivent du sesquichlorure, du sesquioxyde et de corps analogues. Dans ces composés, la molécule du rhodium Rh^2, comme celle de l'iridium Ir^2, est hexavalente.

Sesquichlorure de rhodium $Rh^2Cl^6 = [Cl^3 \equiv Rh - Rh \equiv Cl^3]$.
Sesquioxyde de rhodium $Rh^2O^3 = [O = Rh - Rh = O]$ (les deux Rh reliés en outre par un O).

E. LEIDIÉ.

BIBLIOGRAPHIE DU RHODIUM

BERZELIUS. — Essay of the Cause of chemicals Proportions. *Ann. of Philosophy* [1], III, 244-252 — (1814).

— Gewicht der elementaren Maastheile. *Schweigger Journ.*, XXII, 317 — (1818).

— Ueber das Selenium. *Journ. für Chem. Schweigger*, XXIII, 439 — (1818).

— De la composition des sulfures alcalins. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XX, 113, 141 — (1822).

— Försök öfver de metaller som ätföljа Platinan samt öfver sättet att analysera Platinans nativa legeringar eller Malmer. *Stockolm Akad. Handl.*, 1828, p. 22, 25, 36.

— Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der naturlichen Platinlegirungen oder Platinerze. *Ann. Poggend.*, XIII, 435 (437) — (1828).

— Recherches sur les métaux qui accompagnont le platine et sur la méthode d'Analyser les alliages natifs ou les minerais de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XL, 51, 54, 138, 257, 337 — (1829).

— *Traité de Chimie minérale, végétale et animale.* 5e édition (2e édition française, traduite par Hœfer et Esslinger) (1847) : Rhodium, II, 465. — Alliages du rhodium, II, 470. — Oxydes de rhodium, II, 467 à 469. — Sulfures de rhodium, II, 469. — Chlorures et Sels de rhodium, IV, 299 à 303. — Poids atomique du rhodium, IV, 544.

BIEWEND. — Analyse des Rhodiumchloridnatriums und über eine neue Rhodiumverbindungen *Journ. für prackt. Chem.* [1], XV, 126 — (1838).

BUNSEN. — Ueber das Rhodium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 265-283 — (1868). — *Philosoph. Magaz.*, XXXVI, 253-263. — *Bull. Soc. chim.* [2], XI, 308 — (1869).

CLAESSON. — Sur les mercaptans et quelques sulfures d'éthyle. *Bull. Soc. chim.* [2], XXV, 183. — Ueber Œthylmercaptan. *Jahresbericht der Chem.*, 1876, p. 520. — *Journ. für prackt. Chem.* [2], XV, 193 — (1876-1877).

CLARKE. — Observations upon the gaz blowpipe and upon some of the more remarkable Results which have been obtained in using this Instrument during a Course of Five Years, in which it as been constantly employed; being a Continuation of former Remarks upon the same Subject. *Ann. of Philosophy* [2], I, 419, 424 — (1821).

CLAUS. — Ueber den Platinrückstand. *Journ. für prackt. Chem.* [1], XXX, 282; XXXII, 479-492; XXXIV, 173-177 — (1843-1845).

— Forstsetzung der Untersuchung des Platinrückstandes, nebst vorlaüfiger Ankün digüng eines neues Metals. *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XXXIV, p. 420 — (1845).

— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, p. 15, 21, 63, 65, 67, 68, 69, 72, 73, Saint-Pétersbourg, 1847. — *Journ. für prackt. Chem.* [1], t. XLII, p. 318 — (1847).

— Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (Dorpat, 1854). *Festschrift. zur Jubelfeir des fünfzigjährегen Bestehens des Universität Kasan.*

— Ueber die Platinbasen. *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXIII, 99 — (1854).

— Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. *N. Petersb. Akad. Bull.*, II, 158, 173, 187; VI, 477 — (1855). — *Jahresbericht der Chem.*, VIII. 432 (1855). — *Ann. der Pharm. und Chem.*, CVII, 129, 146 — (1858). — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXIX, 28; LXXX, 282 — (1860).

— Ueber die Reduction des Iridium chlorides in niedere Chlorstufen. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVII, 129, 146 — (1858).

— On certain properties of the Platinummetals. *Chemical News*, III, 194, 257 — (1861); VII, 115, 121 — (1863).

COLLET-DESCOTILS. — Notice sur la cause des couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLVIII, 153 — (1803).

— Sur le rhodium et le palladium. *Journal des Mines*, XVIII, 185 — (1805).

DEBRAY. — Action des acides sur les alliages du rhodium avec le plomb et le zinc. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XC, 1195 — (1880).

— Note sur un nouveau composé du rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XCVII, 1333 — (1883).

DEBRAY. — Sur quelques alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CIV, 1470 — (1887).
— Note sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CIV, 1577 — (1887).
— Note sur les résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CIV, 1667 — (1887).
DEL RIO. — Analyse d'un alliage d'or avec du rhodium, de la Maison du Départ (Apartado) de Mexico. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XXIX, 137 — (1825).
DEMARÇAY. — Sur une réaction colorée du rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CI, 951 — (1885).
DUFET. — Déterminations cristallographiques: Chlorure de rhodium et de potassium ($Rh^2Cl^6.4KCl$), *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 272 — (1889). — Chlorure de sodium et d'ammonium ($Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl.3H^2O$) — *Bull. Soc. franç. de Minérat.*, t. XIII, p. 207 — (1890). — Oxalate de rhodium et de potassium ($Rh^2K^6)(C^2O^4)^6$. *Ann. Chim. et Phys.* [6], t. XVII, p. 307; *Bull. Soc. franç. de Minéral.*, t. XII, p. 466 — (1889). — Rhodicyanure de potassium. *Compt. rend., Acad. des Sciences*, t. CXXX, p. 87 — (1900).

FARADAY et STODART. — Sur les alliages de l'acier. *Ann. Chim. et Phys.* [2], XXI, 62 — (1822).
FELLENBERG. — Über die Zersetzung des Schwefelmetalle durch Chlorgas. *Poggend. Ann.*, L, 61, 63 — (1840).
FISCHER. — Beiträge zur nähren Kennstniss des Platins, und die mitselben in Verbindungen namentlich des Rhodiums und Iridiums. *Schweigger Journ.*, LIII, 108-119 — (1828).
— Bemerkungen über die Platinmetallo. *Poggend. Ann.*, XVIII, 256 — (1830).
FIZEAU. — Tableau des dilatations par la chaleur de divers corps simples, etc. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXVIII, 1125 — (1869).
FOURCROY et VAUQUELIN. — Extrait d'un mémoire sur le platine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLVIII, 177 — (1803).
— Expériences sur le platine brut, sur l'existence de plusieurs métaux et d'une espèce nouvelle de métal dans cette mine. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XLIX, 188, 219 — (1803).
— Sur le platine brut, ou première suite de recherches sur le nouveau métal contenu dans le platine brut. *Ann. Chim. et Phys.* [1], L, 5 — (1803).
FREMY. — Nouvelles recherches sur la mine de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XLIV, 385 (395-399) — (1855).
FRICK. — Ueber die Anwendung des Iridiums zu Porcellanfarben. *Poggend. Ann.*, XXXI, 17 — (1834). — *Ann. des Mines* [3], VII, 487 — (1835).

GIBBS (W.). — Researches on the platinum-metals. *Sillim. American Journ.* [2], XXXIV, 346; XXXVII, 57. — *Journ. für prackt. Chem.* [1], XCI, 171, 223; XCIV, 10 — (1861-1863).

HOPPE-SEYLER. — Ueber Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff. *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 117 (120) — (1883).
— Ueber die Activirung der Sauerstoff durch freiwerden der Wasserstoff und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyde und salpetriger Saüre. *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 1917 — (1883).

JOLY et LEIDIÉ. — Sur le dosage du rhodium par voie électrolytique. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXII, 793 — (1891).
— Recherche et séparation des métaux du platine, et en particulier du palladium et du rhodium en présence des métaux communs. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXII, 1259 — (1891).
JÖRGENSEN (S. M.). — Beiträge zur Chemie der Rhodium-ammoniak-verbindungen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XXV, 346 — (1882); XXVII, 433-489 — (1883) (purpuréorhodium Salze, dichlorotétrapyridine Salze); XXXIV, 394-423 — (1886) (roseorhodium Salze, nitratopurpuréorhodium Salze, xanthorodium Salze). — *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 1862 — (1883); XX, 7 — (1887).
— Vorlaüfige Versuche über das Atomgewicht der Rhodiums. *Journ. für prakt. Chem.* [2], XXVII, 486 — (1883).
— Ueber Metalldiaminverbindungen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XXXIX, 1, 25 — (1889). — *Deut. chem. Gesell.*, XXII, 245 — (1889).
— Ueber das Verhältniss zwischen Luteo und Roseosalzen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XXXIX, 409 (419) — (1884).
— Zur Constitution der Cobalt, Chrom, und Rhodium basen. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XLII, 206 — (1890); XLV, 274 — (1892). — *Deut. chem. Gesell.*, XXIII, R, 682 — (1890); XXV, R, 550 — (1892).

JÖRGENSEN (S.-M.). — Beiträge zur Chemie der Rhodium ammoniak verbindungen (Ueber die Luteorhodiumsalze). *Journ. fur prackt. Chem.* [2], XLIV, 48-62 — (1891).
— Ueber saure Luteo und Roseonitrate. *Journ. für prackt. Chem.* [2], XLIV, 63 — (1891).
— Zur Constitution der Kobalt, Chrom und Rhodium Verbindungen. *Zeit für anorg. Chem.*, II, 279 — (1892); V, 147 — (1894); VII, 289 — (1894); XI, 416 — (1896); XIII, 172 — (1896). — *Deut. chem. Gesell.*, XXVI, 147 — (1893); XXVII, R. 4 — (1894); XXIX, R. 488, 1077. — (1896).

KEFERSTEIN. — Uber die Kristallformen einiger chemischen Verbindungen. *Poggend. Ann.*, XCIX, 275 (281) — (1856). — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXIX, 303 — (1856).
KOBBÉ. — Ueber das atomgewicht der Rhodiums. *Inaugural. Dissert.*, Tübingen, 1890.

LANG. — Ueber neue Platinoxydulverbindungen. *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXXIII, 415, 424 — (1861).
— Beiträge zur Kenntniss der salpetrigsauren Salze. *K. Sv. Akad. Handl.*, N. F. 6. No 7, 5. — *Journ. für prackt. Chem.* [1], LXXXVI, 295, 307 — (1862).
LASAULX. — Ueber die Kristallformen des Natriumiridium und des Natriumrhodium sesquichlorür. *News Jahresb. Mineral.*, 1875, p. 128.
LECOCQ DE BOISBAUDRAN. — Sur la séparation du gallium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XCVI, 152 — (1883).
LEIDIÉ. — Sur le sesquichlorure de rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CVI, 1076. — *Bull. Soc. chim.* [2], L, 664 — (1888).
— Sur le sesquisulfure de rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CVI, 1533. — *Bull. Soc. chim.* [2], L, 670 — (1888).
— Recherches sur quelques sels de rhodium (*oxydes, chloronitrate, sulfate, oxalates*). *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CVII, 234. — *Bull. Soc. chim.* [2], L, 668, 673, 674 — (1888).
— Recherches sur quelques composés du rhodium *Ann. Chim. et Phys.* [6], XVII, 257-313 — (1889). — *Bull. Soc. chim.* [2], L, 664-676 — (1888). — *Journ. Pharm. et Chim.* [5], XIX, 7 — (1889).
— Sur les azotites doubles du rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, t. CXI, 106 — (1890). — *Journ. Pharm. et Chim.* [5], XXII, 289 — (1890). — *Bull. Soc. chim.* [3], t. IV, p. 809 — (1890).
— Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXIX, 1249 — (1899).
— Sur les rhodicyanures. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXX, 87 — (1900).
LEIDIÉ et JOLY. — Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine: composés du rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXVII, 104. — *Journ. Pharm. et Chim.* [6], VIII, 225 — (1898).

MARTIUS. — Ueber einige Cyanverbindungen der Platinmetalle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVII, 357, 372 — (1861).
MOISSAN. — Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CXXIII, 16. — *Bull. Soc. chim.* [3], XV, 1292 — (1896).
MUSSIN-PUSCHKIN. — Observations sur le chrome et le sel qui se forme par la décomposition do l'amalgame de platine. — *Ann. Chim. et Phys.* [1], t. XXXIV, p. 277 — (1799). Ex.: Beiträge zu den chemischen Annalen von Lorenz Crell, t. VI (1799) [*Annales de Crell* pour 1879. 6e cahier].

PHILIPP. — Extraction du rhodium des résidus de platine. *Jahresbericht der Chemie*, 1876, p. 1075. — Zur Darstellung des Platins. *Dingl. polyt. Journ.*, CCXX, 95 — (1876).

RAMMELSBERG. — Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie, I, 279, 280.
REGNAULT. — Mémoire sur la chaleur spécifique de quelques corps simples et sur les modifications isomériques du sélénium. *Ann. Chim. et Phys.* [3], XLVI, 257-263 — (1856).
— Sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. *Ann. Chim. et Phys.* [3], LXIII, 5, 15 — (1861).
RIBAN. — Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique. *Bull. Soc. chim.* [2], XXVIII, 241 — (1877).
RIEMSDYK (VAN). — Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or, et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine. *Ann. Chim. et Phys.* [5], XX, 66, 76 — (1880).

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY. — Des métaux du platine et de leur traitement par voie sèche. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, XLIV, 1101 — (1857).
— Du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. Chim. et Phys.* [3], LVI, 385, 417, 447, 463, 480, 494. — *Annales des Mines*, XVI, 1-130 — (1859).
— De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent. *Ann. Chim. et Phys.* [3], LXI, 5, 83. — *Annales des Mines*, XVIII, 71-150, 325-401 — (1861).
— Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 1782 — (1874).
— Dissociation des oxydes de la famille du platine. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXXVII, 441 — (1878).
— Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, LXXVIII, 1782 — (1874).
SCHOENBEIN. — Beiträge zur nähern Kenntniss des Wasserstoffsuperoxides. *Journ. für.prackt. Chem.* [1], XCVIII, 65, 76 — (1866).
— De l'action du platine, du ruthénium, du rhodium et de l'iridium sur l'eau de chlore, sur les dissolutions aqueuses des hypochlorites, sur le peroxyde d'hydrogène et sur l'oxygène ozonisé. *Ann. Chim. et Phys.* [4], VII, 103, 113; VIII, 465 — (1866).
SEUBERT (K.) und KOBBE (K.). — Ueber die Zusammensetzung einiger Doppelsalze des Rhodiums. *Deut. chem. Gesell.*, XXIII, 2556 — (1890).
— Ueber das Atomgewicht des Rhodiums. *Liebig's Ann. der Chem.*, CCLX, 314-325 — (1890). — *Deut. chem. Gesell.*, XXIV, R, 107, 260 — (1891).

THOMSON (T.). — An attempt etablish the first principles of Chemistry. London (1825), I, 460.
— Versuch des stöchiometrische Gewicht des Rhodiums zu bestimmen. *Ann. Philosoph.*, II, 17, 19 — (1826). — *Schweigger Journ.*, XLVII, 55, 62 — (1826).
TROMMSDORFF. — Beträge zu den neusten Untersuchungen des rohen Platina und Bestätigung der darin neuentdeckten Metalle des Osmiums, Iridiums, Rhodiums und Palladiums. *Trommsdorff's Journ. der Pharm.*, t. XIV (2e partie), p. 3-77 — (1806).

VAN RIEMSDYK. — (Voir *Riemsdyk*).
VAUQUELIN. — Mémoire sur le palladium et le rhodium. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LXXXVIII, 167, 177, 192 — (1813). — *Journ. des Mines*, XXXV, 141 — (1814).
— Note sur la manière d'obtenir le muriate ammoniaco de rhodium régulièrement cristallisé. *Ann. Chim. et Phys.* [1], XCIII, 204 — (1815).
VINCENT. — Sur trois composés nouveaux du rhodium. *Compt. rend. Acad. des Sciences*, CI. 322. — *Bull. Soc. chim.* [2], XLIV, 513 — (1885).

WELLS (H.-L.). — Sperrylite, a new mineral. *Journ. of the chem. Soc.*, LVI, 471 — (1889).
WILM (TH.). — Zur Chemie der Platinmetalle. *Deut. chem. Gesell.*, XIII, 1198; XIV, 629; XV, 241; XVI, 1298, 1524 — (1880-1883).
— Action de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sur les métaux du platine et sur le rhodium. *Bull. Soc. chim.* [2], XXXVII, 344 — (1882).
— Ueber das Verhalten von Palladium, Rhodium, und Platin zu Leuchtgas. *Deut. chem. Gesell.*, XIV, 874 — (1881). — *Bull. Soc. chim.* [2], XXXVI, 438; XXXVII, 544 — (1882).
— Ueber die oxydation der Platinmetalle. *Deut. chem. Gesell.*, XV, 2225 — (1882).
— Ueber eine neues Rhodiumsalz. *Deut. chem. Gesell.*, XVI, 3033, 3039 — (1883). — *Bull. Soc. chim.* [2], XLI, 392; XLII, 327 — (1884).
— Ueber einige Rhodiumsalze. *Deut. chem. Gesell.*, XXVI, 143. — *Zeit. für anorg. Chem.*, II, 51-63. — *Journ. Ph. Ch. Russ.*, fasc. VII, 526-537 — (1892).
WÖHLER. — Sur l'extraction de l'iridium et de l'osmium du résidu noir de platine. *Ann. Chim. et Phys.* [2], LIV, 317 — (1833).
WOLLASTON (W.-H.). — Extrait d'une lettre de Wollaston à Marcet, datée de Londres, août 1804, contenant une notice sur la découverte d'un nouveau métal dans le platine brut. *Ann. Chim. et Phys.* [1], LII, 51-53 — (1804).
— On a new metal found in crude Platine. *Philos. Transact.*, 1804, p. 94, 419, 426.
— Sur un nouveau métal trouvé dans le platine brut. *Bibliotheque britannique* (*Sciences et Arts*). *Ann.*, XIII, n° 3, t. XXVIII, 230, 247 — (1804). — *Journ. de Chimie et de Physique de Van Mons*, n° 17, t. VI, 195, 212 (*Mémoire lu à la Société Royale de Londres, le 24 juin 1804*). — *Neues allgemeines Journal der Chemie*, V, 175 — (1804). — *Journal des Mines*, XVIII, p. 91 — (1805).

TABLE DES MATIÈRES

DU PALLADIUM, DE L'IRIDIUM ET DU RHODIUM

I. — PALLADIUM

II. — IRIDIUM

III. — RHODIUM

